RSAY
Série A. N°
N° D'ordre
N° d'enregistrement
au C.N.R.S.
A. O. 6804

THÈSE

DE DOCTORAT D'ÉTAT ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

PAR

Michel DECHAMPS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

SUJET DE LA THÈSE :

Contribution à l'étude des interactions solide-gaz

Cas de l'oxydation du zirconium, du titane et d'alliages titane-zirconium sous pression réduite d'oxygène

Soutenue le 20 mars 1972 devant la Commission d'examen

M. A. MICHEL — Président

M. P. LACOMBE
M. P. LEHR
M. J. OUDAR — Examinateurs

ÉDITIONS MÉTAUX - 32, rue du Maréchal-Joffre - 78100 Saint-Germain-en-Laye

THÈSE

DE DOCTORAT D'ÉTAT ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

PAR

Michel DECHAMPS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

SUJET DE LA THÈSE :

Contribution à l'étude des interactions solide-gaz

Cas de l'oxydation du zirconium, du titane et d'alliages titane-zirconium sous pression réduite d'oxygène

Soutenue le 20 mars 1972 devant la Commission d'examen

M. A. MICHEL — Président

M. P. LACOMBE
M. P. LEHR
M. J. OUDAR — Examinateurs

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Nous prions M. le Professeur André MICHEL, directeur du Centre d'Etudes de Chimie Métallurgique, de bien vouloir agréer l'expression de notre respectueuse gratitude pour l'accueil qu'il nous a réservé dans son laboratoire et pour l'honneur qu'il nous fait en présidant notre jury.

Nous tenons à exprimer notre reconnaissance à M. le Professeur Paul LACOMBE et à M. le Professeur Jacques OUDAR pour avoir accepté d'examiner ce travail et de faire partie de notre jury.

M. Pierre LEHR, directeur de Recherche au C.N.R.S., a assuré la direction de cette recherche. Nous le prions de trouver ici l'expression de nos remerciements pour l'aide généreuse et les suggestions qu'il nous a fournies.

Nous tenons à remercier M. Jean-Paul LANGERON, maître de Recherche au C.N.R.S., qui s'est toujours intéressé à notre travail, et M. Jean DEBUIGNE, maître de Conférence à l'I.N.S.A. de Rennes, qui nous a guidé au début de ce travail.

Nous remercions également M. Alain DUBERTRET, chargé de Recherche au C.N.R.S., pour la collaboration fructueuse et amicale qu'il nous a apportée dans la résolution de nos problèmes cristallographiques.

Nous tenons à souligner l'esprit de collaboration que nous avons trouvé auprès de nombreux organismes tels que l'Ecole des Mines de Nancy, l'O.N.E.R.A. ou l'Ecole des Mines de Paris, et qui nous a permis de conclure certains travaux.

Il nous est enfin agréable de remercier ici le personnel du Laboratoire de Vitry, qui eut à cœur de faciliter notre tâche. Nous tenons en particulier à citer Mmes KAPLAN et JOBERT, Mlle QUIVY et MM. BRUNET et PRÉVOST.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549210_0009

SOMMAIRE

INTRODUCTION.

CHAPITRE PREMIER

GENERALITES - TECHNIQUES EXPERIMENTALES.

I.1. Diagrammes d'équilibre binaire zirconium-oxygène, titane-oxygène et zirconium-titane.

I.1.1. Diagramme d'équilibre zirconium-oxygène.

I.1.2. Diagramme d'équilibre titane-oxygène.

I.1.3. Caractéristiques des diagrammes Zr-O et Ti-O.

I.1.4. Diagramme d'équilibre zirconium-titane.

I.2. Diagramme d'équilibre ternaire titane-zirconium-oxygène.

I.3. Oxydation du zirconium.

I.3.1. Oxydation sous pression atmosphérique.

I.3.2. Oxydation sous pression réduite d'oxygène.

I.4. Oxydation du titane.

I.4.1. Oxydation sous pression atmosphérique.

I.4.2. Oxydation sous pression réduite d'oxygène.

I.5. Matériaux et techniques utilisés.

I.5.1. Métaux et alliages utilisés :

- zirconium ;
- titane ;
- alliages titane-zirconium.

I.5.2. Oxygène.

I.5.3. Etude cinétique.

I.5.4. Métallographie à chaud.

I.5.5. Etude des échantillons oxydés.

I.6. Domaine de température et de pression étudié.

I.6.1. Température.

I.6.2. Pression.

CHAPITRE II

OXYDATION DU ZIRCONIUM SOUS PRESSION REDUITE D'OXYGENE.

II.1. Cinétique d'oxydation sous basse pression.

II.1.1. Cinétique linéaire initiale.

- influence de la température;
- influence de la pression.

II.1.2. Cinétique pseudo-parabolique.

II.2. Etude des échantillons oxydés.

II.2.1. Période initiale à cinétique linéaire;

- caractéristiques superficielles;
- identification et caractéristiques du film d'oxyde;
- coupes métallographiques;
- microdureté;
- conclusions et détermination directe de la concentration en oxygène à l'interface métal-oxyde.

II.2.2. Cinétique pseudo-parabolique : caractéristiques des couches d'oxyde;

- diffusion de l'oxygène dans le zirconium.

II.3. Discussion. - Interprétation des résultats expérimentaux.

II.3.1. Introduction.

II.3.2. Période d'oxydation initiale à cinétique linéaire;

- modèle mathématique simplifié;
- influence du film d'oxyde;
- conclusions.

II.3.3. Période d'oxydation à cinétique pseudo-parabolique;

- cinétique pseudo-parabolique avec une couche épaisse d'oxyde;
- cinétique pseudo-parabolique avec film d'oxyde.

II.4. Conclusions.

Chapitre III

OXYDATION DE L'ALLIAGE TITANE-ZIRCONIUM EQUIATOMIQUE SOUS PRESSION REDUITE D'OXYGENE.

III.1. Etude cinétique de l'oxydation.

III.1.1. Cinétiques isobares et isothermes.

III.1.2. Influence de la température.

III.1.3. Influence de la pression.

III.2. Etude des échantillons oxydés.

III.2.1. Etude micrographique de la surface oxydée.

III.2.2. Identification des produits d'oxydation
- dans la couche d'oxyde (s) ;
- dans la solution solide métallique.

III.2.3. Influence de l'oxygène sur les caractéristiques mécaniques de la solution solide Ti-Zr-O.

III.2.4. Analyse des échantillons oxydés.

III.3. Interprétation.

III.4. Conclusions.

Chapitre IV

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'ALLIAGE TERNAIRE TITANE-ZIRCONIUM-OXYGENE.

IV.1. Elaboration des alliages.

IV.2. Etude structurale d'alliages homogènes Ti-Zr-O.

IV.2.1. Solution solides métalliques.

IV.2.2. Oxydes.

IV.3. Description cristallographique de la phase $\omega'_{(o)}$.

IV 3.1. Détermination du groupe d'espace de $\omega'_{(o)}$.

IV.3.2. Calcul du facteur d'accord et des caractéristiques de $\omega'_{(o)}$.

IV.4. Filiations structurales entre les phases β, $\omega_{(o)}$ et $\omega'_{(o)}$.

IV.4.1. Modes de représentation d'un empilement atomique cubique centré.

IV.4.2. Filiation $\beta \rightarrow \omega_{(o)}$.

IV.4.3. Filiation $\omega_{(o)} \rightarrow \omega'_{(o)}$.

IV.5. Discussion.

IV.6. Conclusions.

Chapitre V

ETUDE CINETIQUE COMPARATIVE DU TITANE, DU ZIRCONIUM ET DE Ti-Zr.

V.1. Cinétique d'oxydation du titane.

V.2. Comparaison des cinétiques d'oxydation.

V.3. Conclusions.

CONCLUSIONS GENERALES.

Introduction

Les métaux du groupe IV B : Ti, Zr, Hf et tout particulièrement les deux premiers, ont fait l'objet de très nombreux travaux concernant leur résistance à l'oxydation. Cet intérêt est théorique et pratique. Il tient à la solubilité exceptionnelle de l'oxygène qui situe ces métaux parmi ceux qui donnent les solutions solides métal-oxygène les plus étendues, et à certaines propriétés mécaniques ou physico-chimiques qui les font rechercher pour des usages particuliers. Ainsi, parmi les métaux spéciaux, le titane est celui qui a connu le développement industriel le plus important et son avenir semble assuré tant en aéronautique qu'en génie chimique. Ces deux domaines de prédilection tiennent à de bonnes propriétés mécaniques * alliées à une faible masse spécifique (4, 5 $g.cm^{-3}$) qui font que le rapport résistance/poids reste des plus favorables jusqu'à 400 ou 500 °C et à une excellente tenue à la corrosion vis-à-vis des milieux naturels, de nombreux composés organiques et des acides oxydants.

Le zirconium, pour sa part, doit essentiellement son développement à la nécessité de recourir dans les réacteurs nucléaires à combustible faiblement ou non enrichi, à des matériaux de gainage dont la section de capture vis-à-vis des neutrons thermiques soit aussi faible que possible. Le zirconium outre sa grande perméabilité aux neutrons (0,185 barn), possède des caractéristiques mécaniques intéressantes et une bonne résistance à la corrosion.

La corrosion sèche du zirconium a fait l'objet au C.E.C.M. de Vitry d'études approfondies. Ces études, de même que de nombreux autres travaux ont mis en évidence des « anomalies » en début d'oxydation. L'un des axes de cette recherche a été de clarifier ce problème resté en suspens, et de généraliser les résultats acquis au titane.

Par ailleurs, et bien que chacun des deux métaux de base possède individuellement une bonne résistance à la corrosion, les alliages Ti-Zr (et plus spécialement l'alliage équiatomique), possèdent une oxydabilité accrue qui les fait souvent utiliser comme « getter ». Ce problème assez peu abordé par ailleurs a retenu notre attention et a constitué notre deuxième axe de recherche.

---

* Le titane et ses alliages couvrent une plage de résistances mécaniques qui s'étend de 35 à 130 $^{h\ baar}$ à l'état recuit [91].

Nous avons enfin été conduits, afin d'analyser plus finement l'effet de l'oxygène sur l'alliage équiatomique Ti-Zr, à étudier certains alliages ternaires Ti-Zr-O. C'est au cours de ce travail que nous avons découvert une phase nouvelle appelée $\omega'_{o()}$ dont l'étude cristallographique a constitué l'essentiel d'un troisième axe de recherche.

Le chapitre I situe le contexte scientifique de ce travail. Nous présenterons sommairement les résultats déjà acquis concernant l'oxydation du zirconium et du titane. Nous commenterons les diagrammes d'équilibre dont la connaissance est nécessaire à la compréhension des problèmes traités : diagrammes binaires zirconium-oxygène, titane-oxygène et zirconium-titane, et diagramme ternaire titane-zirconium-oxygène. Puis, nous décrirons les techniques employées pour résoudre nos problèmes. Enfin, notre travail faisant essentiellement appel à des techniques d'oxydation sous basse pression, nous consacrerons quelques lignes à commenter le choix des limites d'étude. Nous discuterons en particulier la validité des hypothèses adoptées pour calculer les flux gazeux auxquels sont soumis les échantillons.

Le fait d'opérer sous basse pression d'oxygène permet, dans une certaine mesure, d'étaler dans le temps les phénomènes précédant l'oxydation parabolique « normale ». Nous exposons dans le chapitre II les caractéristiques cinétiques, morphologiques et analytiques, de l'oxydation du zirconium. Nous en avons déduit l'existence d'un état transitoire initial, auquel correspond une cinétique d'oxydation linéaire, durant laquelle l'équilibre thermodynamique n'est pas réalisé à l'interface métal-oxyde.

Le chapitre III est consacré à une étude similaire relative à l'alliage Ti-Zr équiatomique. Nous étudions l'évolution de la composition des produits d'oxydation en fonction des traitements d'oxydation. Les résultats cinétiques permettent en outre de supposer qu'en dépit de la présence d'oxydes, l'oxydation est régie par l'adsorption de l'oxygène à la surface même de l'alliage.

Comme nous l'avons déjà signalé, l'indentification précise des produits d'oxydation à l'aide d'alliages homogènes Ti-Zr-O nous a permis de découvrir la phase $\omega'_{(o)}$. Les résultats sont exposés dans le chapitre IV.

Enfin, nous nous sommes livrés au cours du chapitre V à une extension des résultats acquis sur le zirconium au cas du titane, ainsi qu'à une brève étude comparative des caractéristiques cinétiques d'oxydation des trois métaux et alliages.

CHAPITRE I

Généralités - Techniques expérimentales

Le zirconium et le titane cristallisent tous deux suivant les deux mêmes variétés allotropiques. Les domaines de stabilité et les paramètres cristallins des phases α hexagonale compacte et β cubique sont rassemblés ci-dessous.

Métal	Transition $\alpha \rightarrow \beta$	Paramètres cristallins (1 bis)	
		α 25 °C (Å)	β (Å)
Zr	862 °C	$a = 3{,}2312$ $c = 5{,}1477$ $c/a = 1{,}5931$	$a = 3{,}609$ (862 °C)
Ti	882,5 °C	$a = 2{,}95111 \pm 6$ $c = 4{,}68433 \pm 10$ $c/a = 1{,}5873$	$a = 3{,}315$ (1 000 °C)

Ces similitudes structurales se retrouvent pour une large part dans la géométrie des diagrammes d'équilibre zirconium-oxygène et titane-oxygène. Elles expliquent par ailleurs le diagramme zirconium-titane selon lequel ces deux éléments sont solubles en toute proportion, tant en phase α qu'en phase β.

I.1. — DIAGRAMME D'ÉQULIBRE BINAIRE ZIRCONIUM-OXYGÈNE, TITANE-OXYGÈNE ET ZIRCONIUM-TITANE

I.1.1. - Diagramme d'équilibre zirconium-oxygène

(figure 1) [1]

Le diagramme d'équilibre zirconium-oxygène a été publié par Domagala et Mc Pherson [2] en 1954. Depuis cette date, il n'a fait l'objet que de modifications mineures portant sur les solubilités limites des solutions solides α et β, et surtout sur les domaines d'existence des diverses variétés allotropiques de l'oxyde de zirconium : la zircone ZrO_2 [1, 3].

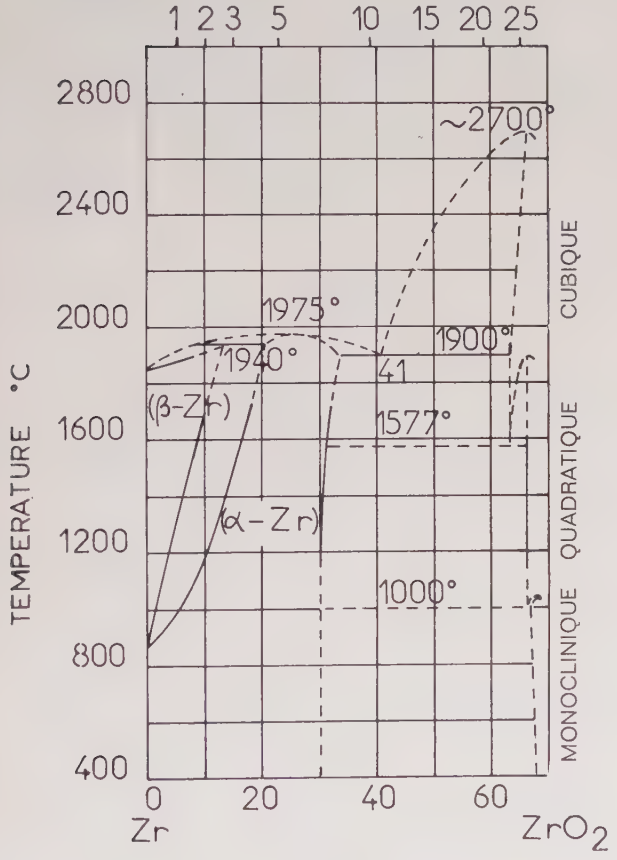


Fig. 1

Diagramme d'équilibre Zr-ZrO_2 [1].

I.1.2. - Diagramme d'équilibre titane-oxygène

(figure 2) [4]

Le diagramme titane-oxygène a été publié pour l'essentiel en 1956 par Mc Quillan et Mc Quillan [4] d'après les travaux de Hansen et coll. [5]. Il a fait l'objet de nombreuses mises au point portant notamment sur les domaines d'existence des phases de Magneli et l'existence de surstructures, voire de composés définis, à l'intérieur du domaine α [3].

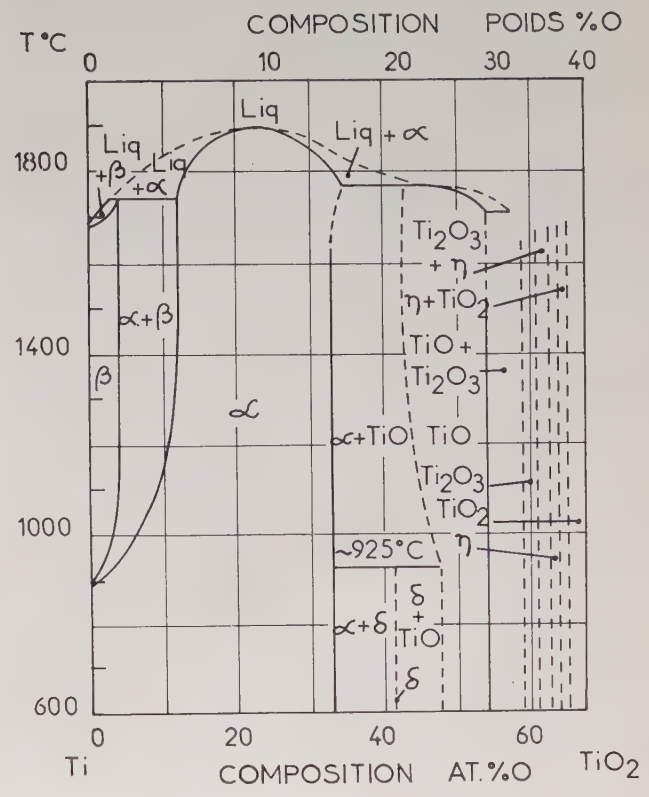


Fig. 2

Diagramme d'équilibre Ti-TiO_2 [4].

I.1.3. - Caractéristiques des diagrammes zirconium-oxygène et titane-oxygène

Ces deux diagrammes présentent une similitude remarquable jusqu'à des teneurs en oxygène de l'ordre de 30 % atomique. L'oxygène, alphagène vis-à-vis du zirconium et du titane, se dissout en quantité importante dans leur réseau hexagonal compact. Les teneurs maximales atteignent respectivement 30 et 33 % atomique.

Il est généralement admis que, sauf traitement thermique approprié, les atomes d'oxygène sont répartis statistiquement entre les sites d'insertion octaédriques des phases α.

Toutefois, plusieurs chercheurs [6 à 9] dont A. Dubertret [10] au C.E.C.M. ont mis en évidence l'existence de diverses surstructures dans l'intervalle de composition des solutions solides α :

— Dans le cas des alliages zirconium-oxygène, les surstructures identifiées correspondent aux composition Zr_6O, Zr_3O_{1-x}, Zr_3O et Zr_3O_{1-x}.

— Dans le cas des alliages titane-oxygène, les surstructures identifiées correspondent aux compositions Ti_6O, Ti_3O, Ti_2O et Ti_2O_{1-x}.

Dubertret a proposé une loi générale de la distribution ordonnée des atomes d'oxygène parmi les sites d'insertion octaédriques. Cette loi de répartition permet de décrire l'ensemble des surstructures précitées.

Pour des teneurs en oxygène supérieures à 30 % atomique, toute similitude entre les diagrammes Zr-O et Ti-O disparaît. Le diagramme zirconium-oxygène ne présente qu'un seul composé stable : la zircone, à domaine de non-stoéchiométrie étroit, et dont Bocquillon [11] a récemment précisé les domaines d'existence de plusieurs variétés allotropiques (fig. 3).

Le diagramme titane-oxygène est d'une complexité plus grande du fait de la présence, outre du rutile : TiO_2, d'une série de sous-oxydes : les phases de Magneli, de formule générale Ti_nO_{2n-1} $(1 \leqslant n \leqslant 10)$ [3] dont le monoxyde TiO constitue le premier terme.

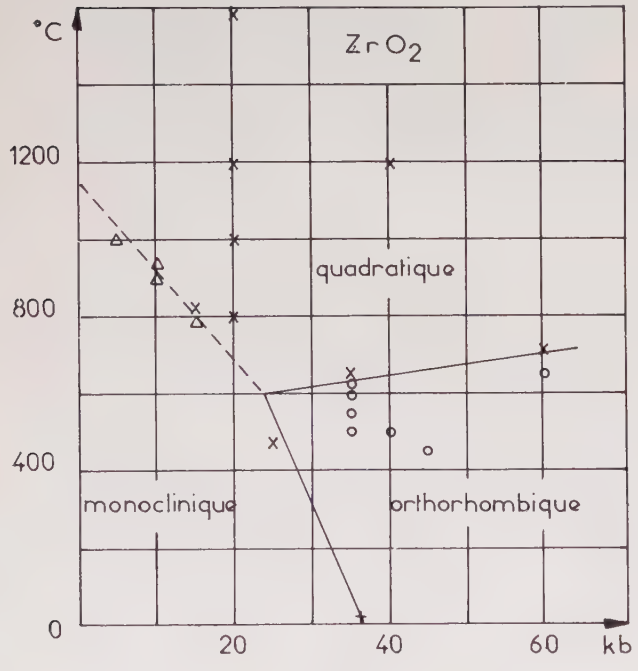


Fig. 3

Diagrammes de phase de la zircone [11].

I.1.4. - Diagramme d'équilibre zirconium-titane

(figure 4)

Le diagramme d'état titane-zirconium a été établi dans ses grandes lignes dès 1930 et n'a subi depuis que quelques modifications concernant la limite des domaines d'existence $\alpha + \beta$ [1, 12]. Les solutions solides α et β s'écartent notablement de l'idéalité, puisque le solvus présente un minimum correspondant à la composition Ti_2Zr et que les deux fuseaux délimitant les domaines α et β présentent un minimum commun pour les compositions TiZr, à 535 °C. Il est à noter que Ti et Zr sont « bétagènes » l'un vis-à-vis de l'autre.

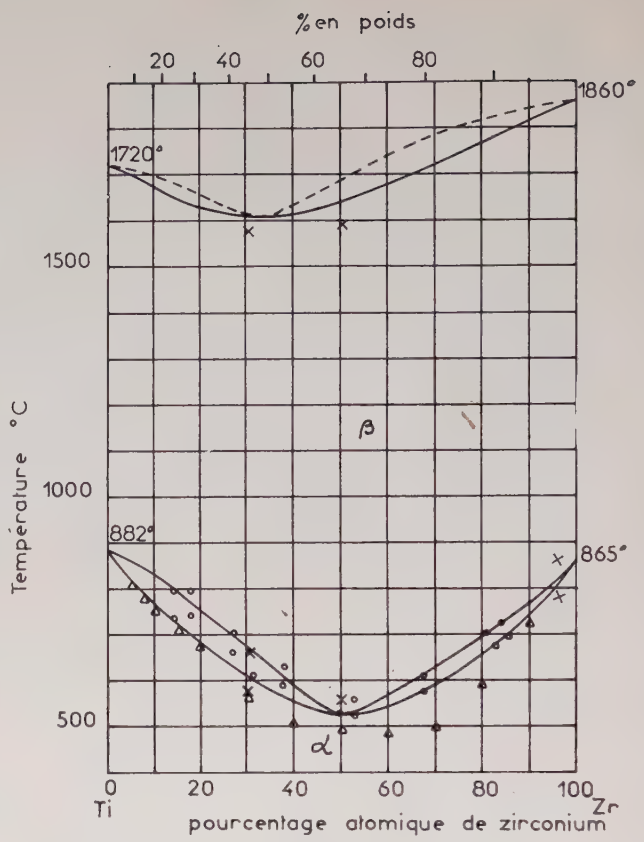


Fig. 4

Diagramme d'équilibre zirconium-titane [12].

I.2. — DIAGRAMME D'ÉQUILIBRE TERNAIRE TITANE-ZIRCONIUM-OXYGÈNE

Ce système a été très peu étudié en dépit de son intérêt théorique dû à la solubilité étendue de l'oxygène. Cet état de chose tient pour partie à la complexicité du diagramme d'équilibre et à l'existence de phases métastables qui en rendent l'étude difficile.

L'étude la plus complète résulte des travaux de Hoch, Dean, Hwu et Wolosin [13] qui ont établi les sections isothermes du ternaire à 1 450 °C et 1 500 °C et ont déterminé les isothermes des surfaces du liquidus et du solidus.

La section isotherme à 1 450 °C (fig. 5) prouve que l'effet bétagène du titane sur le zirconium, et réciproquement, est accentué par l'oxygène. Il est à noter en effet l'exten-

sion du domaine β au voisinage de la composition équiatomique Ti-Zr, puisqu'il s'étend alors jusqu'à la limite de solubilité de l'oxygène. Ce résultat, imprévisible à l'examen des diagrammes binaires Ti-O et Zr-O est de la plus haute importance puisqu'il est à l'origine de l'existence des phases ω (O) et ω' (O) [14, 15] comme nous le verrons au chapitre IV.

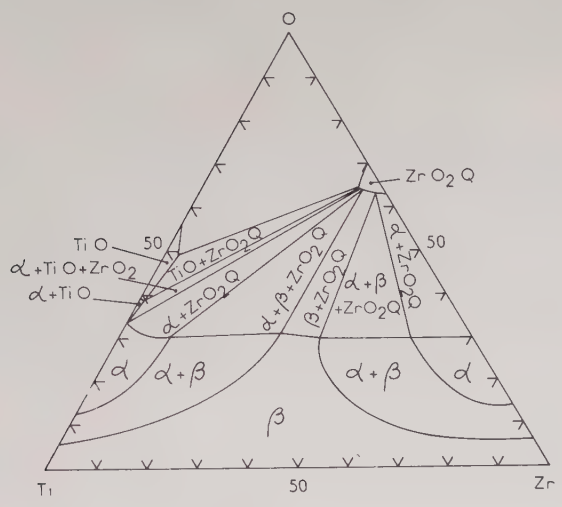


FIG. 5

Section isotherme à 1 450 °C du système ternaire Ti-Zr-O [13].

I.3. — OXYGÈNE DU ZIRCONIUM

I.3.1. - Oxydation du zirconium sous pression atmosphérique

De très nombreuses recherches ont été consacrées à la corrosion sèche du zirconium; Rosa en a présenté une synthèse [16] et, au Laboratoire de Vitry, Debuigne [17] et Guerlet [18] ont apporté des contributions importantes à ce problème. Nous restreindrons ici le champ de nos investigations au cas de l'oxydation sèche par l'oxygène.

L'oxydation du zirconium sous pression atmosphérique d'oxygène, s'accompagne de la formation simultanée d'une couche protectrice adhérente d'oxyde : la zircone, et de la dissolution d'oxygène dans le métal sous-jacent. A température inférieure à 862 °C, la solubilité de l'oxygène dans la phase α hexagonale compacte atteint 30 atomes % (fig. 1). Lorsque la température est supérieure la dissolution d'oxygène se traduit, au delà de la limite de solubilité dans le zirconium β cubique centré, par un changement de phase $\beta \rightarrow \alpha$ facilement mis en évidence par examen micrographique (fig. 6). La couche d'oxyde qui se forme dès le début de l'expérience est constituée essentiellement, après retour à la température ambiante, de zircone monoclinique. On y détecte souvent, dans les premiers stades de l'oxydation, des traces de zircone quadratique dont on explique l'origine et/ou la rétention à température ambiante par les tensions qui règnent à l'interface zircone-zirconium. C'est ainsi que Whitney [19] a pu calculer qu'une contrainte de compression de 15 kb était suffisante pour abaisser la température de transition zircone quadratique $\rightarrow$ zircone monoclinique de 1 100 °C jusqu'à 750 °C. Ce calcul est en bon accord avec la figure 3 et permet d'expliquer la présence de zircone quadratique lors d'expériences d'oxydation menées à des températures où elle est normalement instable.

Le mécanisme physique de l'oxydation communément admis il y a quelques années était basé sur l'hypothèse de la diffusion des anions O^{2-}, chimisorbés superficiellement, à travers la couche d'oxyde, par l'intermédiaire des lacunes anioniques de la zircone sous-stoechiométrique [17, 20, 21, 22].

Plusieurs équipes de chercheurs ont cependant mis récemment en évidence que le mécanisme de diffusion proposé ne rendait qu'imparfaitement compte de la réalité [23 à 27]. Cox et Pemsler [28] en particulier ont calculé, d'après les résultats d'expériences de diffusion conduites avec l'isotope 17 de l'oxygène, que le

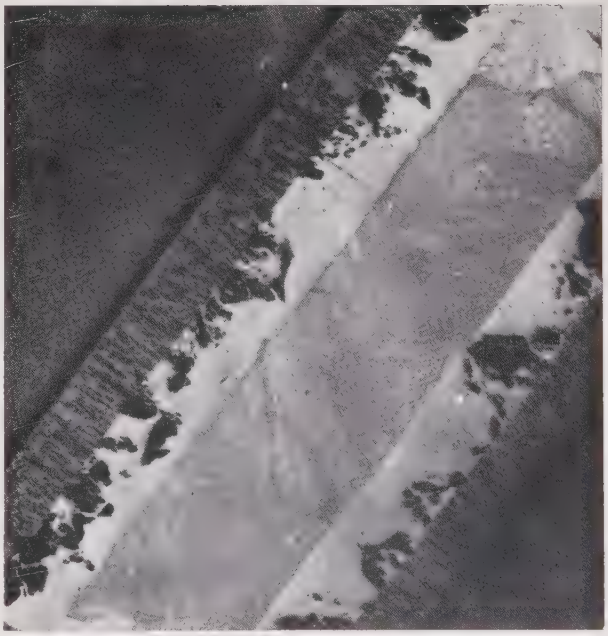


FIG. 6 × 60

Coupe d'une éprouvette de zirconium oxydée 83 mn à 1 150 °C sous pression atmosphérique. On distingue successivement à partir de la surface extérieure : la couche de zircone, une zone où la phase α a été stabilisée par l'oxygène et au centre la phase martensitique issue de la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ au refroidissement.

coefficient de diffusion réticulaire de l'oxygène dans le zircone était environ 10^4 fois inférieur aux valeurs antérieurement admises. Ces résultats signifient que la diffusion réticulaire (par lacunes anioniques) à travers l'oxyde au cours de l'oxydation ne joue qu'un rôle secondaire et que, par contre ,ce sont les défauts structuraux (lignes de dislocations, joints de grains, pores) qui tiennent le rôle principal dans ce processus, au moins à température modérée (600 °C). Le coefficient de diffusion D_1 de l'oxygène dans le zircone doit s'écrire :

$$D_1 = D_r\ (1 - f) + D_d\ .f$$

où D_r désigne le coefficient de diffusion réticulaire par l'intermédiaire des lacunes anioniques;

D_d le coefficient de diffusion par les défauts structuraux non ponctuels;

et f un coefficient, fonction des conditions d'oxydation et de la nature de la zircone.

Ainsi à 600 °C, d'après [26] $f \# 1$ et par conséquent la contribution réticulaire est pratiquement nulle. Il s'agit d'un résultat important qui permet comme nous le verrons au chapitre II d'expliquer les « anomalies » observées lors d'oxydation sous basse pression d'oxygène. Cependant il est à noter que le modèle mathématique de la diffusion avec une *couche épaisse d'oxyde n'en est pas modifié pour autant.*

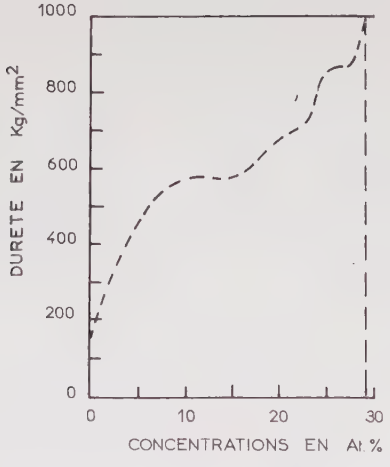


FIG. 7

Relation entre la dureté et la concentration en oxygène dans la zone de diffusion de l'oxygène [10, 17].

Nous avons déjà signalé que l'oxydation du zirconium s'accompagne d'une dissolution importante d'oxygène dans le métal sous-jacent à l'oxygène. Il y forme une solution solide Zr-O conformément au diagramme d'équilibre (fig. 1). L'oxygène en solution entraîne de profondes modifications des propriétés physiques et mécaniques du zirconium, entre autres des paramètres cristallins [29, 30] et la dureté [31] (fig. 7). Il est admis qu'en phase α l'oxygène diffuse par l'intermédiaire des interstices octaédriques.

Au delà de quelques dizaines ou centaines d'heures, la zircone perd de son adhérence et les échantillons se desquament [32].

I.3.2. - Oxydation du zirconium sous pression réduite d'oxygène

Si la pression d'oxygène est supérieure à 1 torr, son influence sur les aspects cinétiques et morphologiques de l'oxydation est négligeable [16, 33 à 35]. En deçà de 10^{-2} torr, l'influence de la pression devient considérable mais n'a fait l'objet que de rares études dont aucune ne fournit d'interprétation réelle des phénomènes observés.

L'aspect cinétique est plus complexe que lors d'oxydation à pression atmosphérique. Le gain de masse en fonction du temps s'exprime par l'expression :

$$\Delta m^n = k\,t \qquad 0{,}4 \leqslant n \leqslant 2$$

où n peut prendre 3 ou 4 valeurs successives en fonction de l'avancement de la réaction [36, 37]. Les auteurs cherchent l'explication des étapes cinétiques dans des phénomènes de chimisorption de nature différente en fonction de l'avancement de la réaction.

Les caractéristique morphologiques superficielles qui accompagnent les différents stades de la réaction ont été étudiées par Païdassi et Nierlich [39], Perdereau et Bardolle [40] et Béranger et Lacombe [41]. Le schéma général est le suivant :

1° Développement initial d'un film de zircone mince épitactique avec le métal [39] ou amorphe [40].

2° Germination aciculaire d'oxyde épais suivant trois directions, vraisemblablement les traces des plans {1010} du métal.

3° Croissance uniforme d'oxyde épais.

1.4. — OXYDATION DU TITANE

I.4.1. - Oxydation sous pression atmosphérique

L'oxydation du titane a également fait l'objet de très nombreuses recherches [42 à 47]. Elle présente de nombreuses analogies avec

celle du zirconium. L'oxygène capté contribue à la constitution d'une couche d'oxyde (*s*) d'une part, et se dissout dans le métal sous-jacent, d'autre part.

Durant une période qui peut atteindre quelques dizaines d'heures à température inférieure à 800 °C, la cinétique d'oxydation est presque parabolique. Par la suite la couche d'oxyde s'altère et la cinétique devient linéaire. Le même phénomène se produit au bout de quelques dizaines de minutes à haute température.

Une des différences essentielles avec le zirconium réside dans la possibilité qu'il y a de voir se former plusieurs oxydes inférieurs en sus du rutile TiO_2. Ce sont notamment TiO et Ti_2O_3. Il semble que l'apparition de ces oxydes qui s'intercalent entre le métal et TiO_2 soit à l'origine de la desquamation rapide des échantillons de titane oxydé, du fait de la mauvaise liaison Ti-TiO [22].

Les mécanismes de diffusion à travers la couche oxydée sont basés sur la diffusion d'anions O^{2-} suivant un processus analogue à celui proposé initialement pour le zirconium [42, 43], soit, suivant des travaux plus récents [46, 47], basés sur la diffusion cationique de titane interstitiel.

I.4.2. - Oxydation sous basse pression d'oxygène

L'étude la plus complète a été réalisée par Kofstad [48] qui a étudié ce problème sous $2 \cdot 10^{-4}$ et $2 \cdot 10^{-3}$ torr entre 1 000 et 1 500 °C. La cinétique initiale est linéaire et devient parabolique par la suite. La majeure partie de l'oxygène se dissout dans le titane mais contribue cependant pour une part à la formation de presque toute la gamme des oxydes de titane suivant les conditions opératoires. La cinétique linéaire est attribuée à une dissolution d'oxygène contrôlée par l'adsorption.

I.5. — MATÉRIAUX ET TECHNIQUES UTILISÉS

Compte tenu de la variété des problèmes abordés nous nous sommes trouvés obligés d'utiliser de nombreuses techniques. Nous ne signalerons dans les lignes qui suivent que les méthodes de base nous réservant de revenir ultérieurement sur les techniques utilisées plus épisodiquement.

I.5.1. - Métaux et alliages utilisés

1° Zirconium

Le métal utilisé a été élaboré suivant le procédé Kroll (réduction magnésothermique du tétrachlorure de zirconium déhafnié) et refondu à l'arc sous vide. Le tableau I donne l'analyse type du métal utilisé.

Tableau I

Analyses (parties par million en poids)

H = 5	B < 0,5	Ti < 20	Mo <10
C = 150	Na<25	V < 10	Co < 4
N = 15	Mg<20	Cr = 40	Ni = 5
O = 300	Al = 20	Mn= 17	Cu = 7
S = 4	Ca <25	Fe =120	Pb = 5
P < 75			

2° Titane

Le titane * a également été élaboré suivant le procédé Kroll, mais a ensuite subi deux fusions au four à bombardement électronique. Son analyse partielle est donnée dans le tableau II.

Tableau II

Analyses (parties par million en poids) **

Analyse par activation			Absorption atomique
Cr = 63	Rb ⩽0,1	Cr ⩽0,01	Al < 200
Fe = 231	Zr = 51	Hf =3,7	V < 100
Co = 0,3	Ag ⩽0,06	Ta =0,02	Fe = 128
Cu =0,12	In =1,2		
Zn ⩽0,1	Sb =1,2		

3° Alliages titane-Zirconium

Nous avons utilisé pour les essais d'oxydation un alliage équiatomique fourni par la Société Ugine-Kuhlmann. Les teneurs en impuretés les plus importantes sont données ci-dessous en parties par million en poids :

O : 720, N : 100, Hf : 10 000.

Nous avons par ailleurs été conduit à élaborer des alliages Ti-Zr-O par fusion de limaille des deux métaux précédents et de poudres de zircone et de rutile.

---

* Le titane nous a été fourni dans le cadre de la recherche coopérative sur Programme n° 244 : « Propriétés mécaniques du titane et de ses alliages. »

** O = 320 ppm (fusion réductrice).

I.5.2. - Oxygène

Au cours des expériences d'oxydation nous avons utilisé de l'oxygène provenant soit d'une cellule d'électroylse à la potasse (eau distillée + 15 % KOH), soit d'une bouteille d'oxygène de pureté 99,998 % (qualité N 48 de l'Air Liquide).

Dans le premier cas l'oxygène est utilisé après passage à travers une chaîne de dessiccation incluant du silicagel, du perchlorate de magnésium et de l'anhydride phosphorique. L'hydrogène éventuellement entraîné est éliminé à l'aide d'un purificateur catalytique au palladium intercalé dans le circuit.

Nous n'avons pas constaté que l'emploi de l'une ou l'autre qualité d'oxygène modifie les cinétiques d'oxydation.

I.5.3. - Etude cinétique

Les cinétiques d'oxydation du zirconium et de l'alliage Ti-Zr ont été enregistrées entre 500 et 1 200 °C, de 10^{-2} à 10^{-5} torr à l'aide d'une thermobalance Ugine-Eyraud sensible au 1/10 de mg.

La chambre de réaction consiste en un tube borgne de silice fondue de 45 mm de diamètre et 60 cm de longueur. Le gaz est introduit au fond du tube borgne par l'intermédiaire d'une canne en silice. Ce montage a été adopté comme étant le plus apte à assurer le renouvellement continu de l'atmosphère de l'enceinte.

La température est repérée à l'aide d'un thermocouple Pt/Pt-Rh à 10 % situé dans l'enceinte à quelques mm de l'échantillon. Les échantillons sont découpés dans des tôles obtenues par laminage unidirectionnel de barres filées, dans le cas du zirconium, ou d'un rond d'un barreau de fusion au four à bombardement électronique, dans le cas du titane.

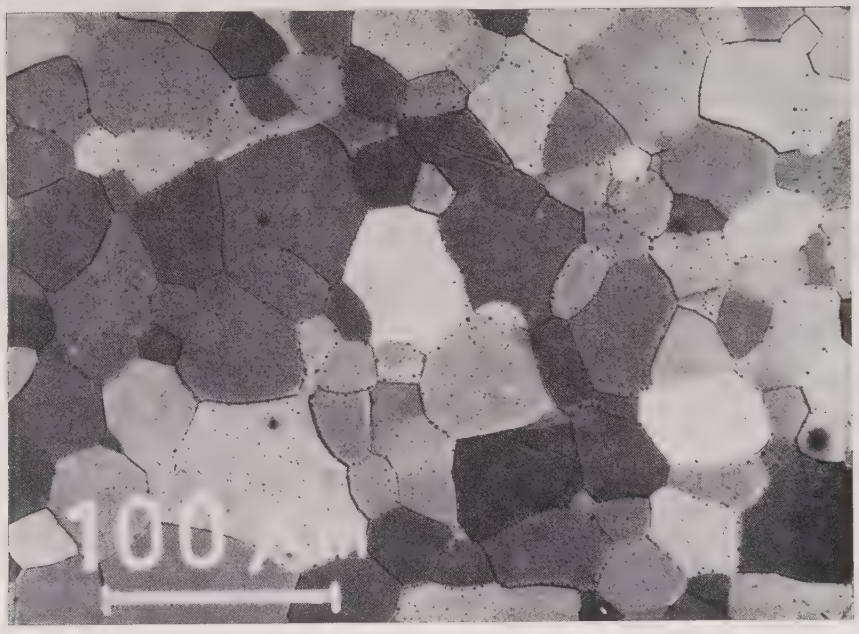


FIG. 8

Aspect superficiel d'une éprouvette de zirconium recuit. (Les joints ont été fortement gravés afin de mettre la structure en évidence.)

Dans les deux cas, le taux de réduction en épaisseur défini par $(e_0 - e/e_0) \times 100$ est voisin de 90 % (e_0 : épaisseur initiale, e : épaisseur après laminage). Les échantillons de Ti-Zr sont tronçonnés dans une barre filée et fraisée.

Les dimensions des éprouvettes sont de l'ordre de 15 × 12 × 1,5 à 3 mm suivant les matériaux. Préalablement aux expériences, elles sont polies mécaniquement sur papier abrasif, au carbure de silicium jusqu'au n° 600, dégraissées à l'acétone et brillantées dans un bain chimique dont la composition, fonction de l'alliage, est indiquée dans le tableau III. Les éprouvettes séchées subissent alors un recuit de normalisation de 1 heure à 800 °C sous ultra-vide de 10^{-8} torr, puis après un nouveau cycle de polissage mécanique-polissage chimique sont prêtes à l'emploi.

Les échantillons de Ti-Zr subissent le même traitement bien que la température choisie corresponde à un recuit en phase β. Les essais préliminaires ont prouvé que les expériences étaient beaucoup plus reproductibles à l'issue d'un tel traitement.

Les figures 8 et 9 montrent l'aspect micrographique des échantillons à l'issue de ces traitements de recuit.

Tableau III

Zr	Ti	Ti-Zr
Hf	6 % HNO_3	48 % Hf
+ 15 % HNO_3	47 % Hf	48 % H_3PO_4
	47 % H_2SO_4	4 à 5 % CH_3CO_2H
	rinçage dans HNO_3	

calement. Lorsque cette température est atteinte, l'oxygène est introduit à l'aide d'une fuite réglable et la pression stabilisée à la valeur désirée en jouant simultanément sur la fuite et la vitesse de pompage grâce à la vanne équerre. Dans ces conditions, il faut moins de 30 secondes pour atteindre un régime dynamique stable.

Le temps 0 est compté à partir de l'introduction de l'oxygène.

I.5.4. - Métallographie à chaud

Nous avons étudié et filmé [50], l'évolution superficielle d'échantillons oxydés dans les mêmes conditions de température et de pression qu'à la thermobalance, sur un microscope Reichert MeF muni d'une platine chauffante Vacutherm. Nous ne renviendrons pas sur le mode opératoire qui a déjà été décrit par ailleurs [51, 52].

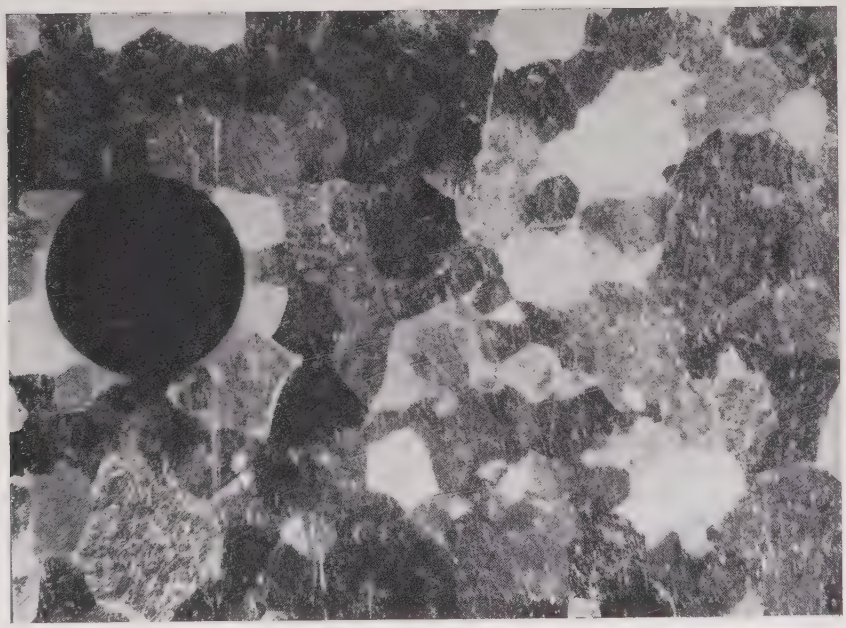


Fig. 9 × 6

Macrographie d'une éprouvette Ti-Zr après recuit à 900 °C. Fantôme de la structure granulaire β et fines aiguilles de α martensitique.

Avant chaque expérience, l'enceinte de la thermobalance est mise sous vide poussé (environ 10^{-6} torr) à l'aide d'un groupe de pompage comprenant une pompe à diffusion d'huile (DC 704) surmontée d'une baffle à eau et d'une vanne équerre. Elle est dégazée pendant une nuit et l'échantillon est alors brutalement porté à la température d'expérience, sous vide, à l'aide d'un four coulissant verti-

I.5.5. - Etude des échantillons oxydés

Les éprouvettes oxydées ont été systématiquement l'objet d'un examen micrographique de surface. Dans certains cas nous avons eu recours à la technique des répliques au carbone afin de préciser certains détails morphologiques au microscope électronique.

Afin d'estimer la pénétration de l'oxygène et d'examiner les couches d'oxyde, certains échantillons ont été tronçonnés. Les coupes ainsi obtenues ont fait l'objet de nombreuses manipulations de microdureté Vickers ou Knoop. Grâce à l'amabilité de MM. Vignes * et El-Gammal **, nous avons pu compléter nos observations par plusieurs déterminations de profil de concentration en oxygène à l'aide de microsondes électroniques. M. Béranger *** a également bien voulu effectuer quelques dosages d'oxygène dans la zone métallique proche de l'interface métal-oxyde qui nous ont permis de lever toute ambiguïté quant à la validité des hypothèses avancées pour interpréter l'oxydation du zirconium.

Les produits d'oxydation ont été identifiés par diffraction des rayons X, soit à l'aide de diagrammes sur poudre ou lames amincies, soit au diffractomètre à compteur. Les diagrammes de poudre ont été obtenus selon la méthode de Debye-Scherrer avec le montage à focalisation de Seeman-Bohlin en transmission. Les enregistrements diffractométriques ont été obtenus à l'aide d'un diffractomètre C.G.R. Thêta 60 muni d'un compteur à scintillation. Dans les deux cas, le rayonnement $K\alpha_1$ du Cu (λ = 1,5405 Å) était sélectionné à l'aide d'un monochromateur à cristal de quartz courbé. La fluorescence due au titane était éventuellement filtrée à l'aide d'une feuille mince d'aluminium placée à même le film d'enregistrement.

I.6. — DOMAINE DE TEMPÉRATURE ET DE PRESSION ÉTUDIÉ

I.6.1. - Température

Ces travaux ont essentiellement porté, en ce qui concerne le zirconium, sur l'étude de l'oxydation dans le domaine de stabilité de la phase α (T <862 °C). Nous avons toutefois été conduit à faire de nombreuses expériences jusqu'à 1 200 °C, limite extrême autorisée, compte tenu de notre appareillage, afin, notamment, de mettre en évidence l'écart de la concentration en oxygène dans le métal, à l'interface métal-oxyde, par rapport à la concentration d'équilibre thermodynamique telle qu'elle est prévue par les diagrammes d'équilibre (30 % atomique pour Zr). Nous nous sommes limités à 500 °C vers les basses températures, car, d'une part, les cinétiques et mécanismes d'oxydation deviennent très différents, et surtout nous ne possédions pas de moyens d'analyse suffisamment fins pour aborder ces problèmes.

I.6.2. - Pression

Nous avons limité le domaine d'étude à 10^{-2} torr car les caractéristiques de l'oxydation sont alors très proches de celles observées à la pression atmosphérique (pour le zirconium). Par ailleurs, *cette limite supérieure nous permet de travailler sous un régime à peu près homogène d'écoulement gazeux moléculaire.* En effet, d'après Delafosse et Mongodin [53] on peut considérer que, pour une canalisation circulaire de diamètre D dont la longueur est grande par rapport à D, le régime d'écoulement est :

visqueux si $\lambda < D/100$

moléculaire si $\lambda > D/3$

λ étant le libre parcours moyen des molécules.

Les fonctions de distribution de Maxwell Boltzmann permettent d'accéder à λ :

$$\lambda = \frac{k\,T}{\sqrt{2}\,\pi\,P\,\sigma^2} \quad \text{(unité C.G.S.)}$$

où k, T, P et σ désignent respectivement la constante de Boltzmann, la température absolue, la pression et le diamètre des molécules.

Il faut considérer la valeur de λ à la température T_2 d'expérience, soit λ_2. Si T_2 est facilement accessible *in situ*, par contre, on ne

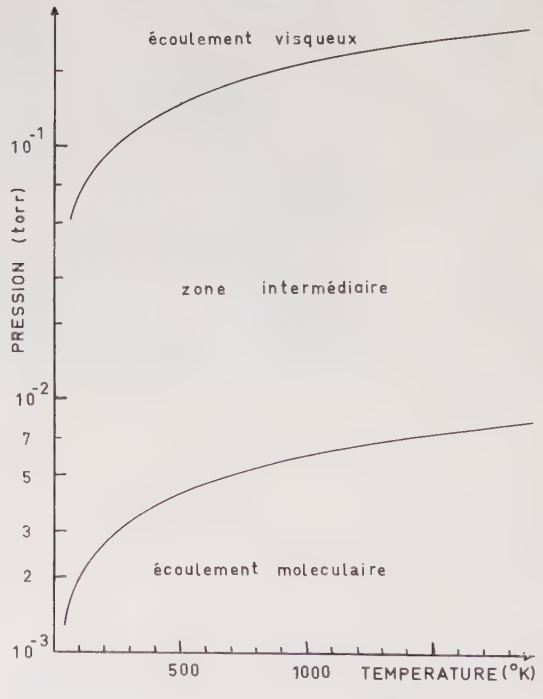


FIG. 10

Domaines d'écoulement gazeux moléculaire, visqueux ou intermédiaire en fonction de la température et de la pression.
(Diamètre du tube laboratoire : 45 mm.)

* E.N.S.M.I.M. de Nancy.

** O.N.E.R.A.

*** E.N.S.M. de Paris.
Laboratoire de Recherches métallurgiques.

peut mesurer en pratique que la pression P_1 à la température ambiante T_1. On verra au paragraphe II.1.1. que si le régime gazeux est moléculaire :

$$\frac{P_1}{P_2} = \sqrt{\frac{T_1}{T_2}} = \text{constante}$$

Il en résulte que :

$$\lambda_2 = \frac{k \sqrt{T_1 T_2}}{\sqrt{2}\, \pi\, \sigma^2\, P_1}$$

D'après la définition donnée précédemment des régimes visqueux ou moléculaire, et compte tenu du diamètre (45 mm) du tube laboratoire de notre installation, le régime moléculaire est pleinement établi quand $\lambda_2 > 15$ mm.

La figure 10 représente en fonction de la température et de la pression les domaines d'écoulement visqueux, moléculaire et intermédiaire pour l'oxygène.

La pression limite atteinte dans l'enceinte laboratoire est de $1 . 10^{-6}$ torr. Nous avons estimé qu'il était nécessaire de conserver un rapport 10 au minimum entre la pression d'expérience et la pression limite pour que l'influence des éléments constitutifs de l'atmosphère résiduelle (H_2, H_2O, N_2, O_2, CO, CO_2 et quelques hydrocarbures) soit négligeable vis-à-vis de l'oxygène. La pression inférieure de travail a donc été fixée à 10^{-5} torr, encore cette limite arbitraire n'a-t-elle pu être exploitée dans tout le domaine de température compte tenu des gains de masse extrêmement faibles observés au-dessous de 800 °C et de la sensibilité limitée de la thermobalance.

CHAPITRE II

Oxydation du zirconium sous pression réduite d'oxygène

Nous avons rappelé au chapitre I les phénomènes essentiels qui accompagnent l'oxydation du zirconium sous pression atmosphérique. On sait, par ailleurs, que l'action initiale d'un agent oxydant sur un métal oxydable se manifeste généralement à haute température par la constitution d'une couche chimisorbée bidimensionnelle à l'interface métal-gaz [54, 55]. Entre cette période, inexistante en pratique à pression atmosphérique, du fait de l'impossibilité qu'il y a d'obtenir une surface métallique dénuée d'oxyde [56, 57, 57 bis], et l'instant où le régime stationnaire d'oxydation avec une couche épaisse d'oxyde est atteint, s'écoule un laps de temps durant lequel les phénomènes qui régissent l'oxydation du zirconium sont très mal connus. Nous nous proposons au cours de ce chapitre de préciser le déroulement de cette période transitoire. A cette fin, nous avons essentiellement opéré sous basse pression suivant la technique décrite au chapitre I.

Bien que l'évolution des phénomènes en fonction de la pression soit loin d'être linéaire, et que par conséquent toute extension à des domaines de température et de pression n'ayant pas fait l'objet d'observations directes soit aléatoire, il nous a paru possible de tirer certaines conclusions de portée générale.

II.1. — CINÉTIQUE D'OXYDATION SOUS BASSE PRESSION [58]

Les figures 11 et 12 rassemblent les résultats expérimentaux obtenus par thermogravimétrie. Sur ces quatre séries de courbes sont reportés en coordonnées logarithmiques les gains de masse par unité de surface en fonction du temps pour quatre températures : 600, 700, 800 et 850 °C, et dans chaque cas pour plusieurs pressions. Sur chaque figure est également reporté à titre de comparaison la cinétique d'oxydation à la pression atmosphérique. *Dans la quasi-totalité des cas on observe la succession de deux cinétiques nettement différenciées correspondant à deux régimes stationnaires d'oxydation.* Une période transitoire permet de passer d'une manière continue du premier régime au second. En première approximation on peut toutefois considérer que la cinétique globale résulte uniquement de la succession des deux cinétiques précitées.

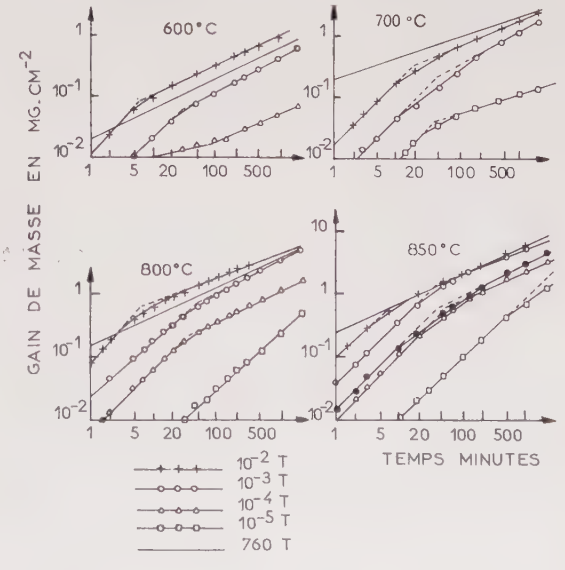


FIG. 11

Cinétiques d'oxydation isotherme à 600, 700, 800 et 850 °C (coordonnées logarithmiques).

Tableau IV

Valeurs de l'exposant n en fonction de la température et de la pression d'oxygène durant la période de cinétique linéaire

Température °C / Pression (torr)	500	600	700	750	800	850	1 000	1 100	1 200
10^{-2}	1,03	1,02	0,99	1,00	1,00	0,96			
10^{-3}	3,17	0,96	1,02	1,00	1,06	1,04			
$2 . 10^{-4}$						0,93			
10^{-4}	5,50	2,38	1,16		1,06	1,03	1,00	1,00	1,00
10^{-5}					1,02	1,05			

Tableau V

Valeurs du flux efficace ϕ_e (atomes . cm^{-2} . s^{-1}) en fonction de la température et de la pression durant la période de cinétique linéaire

Température °C / Pression (torr)	500	600	700	750	800	850	1 000	1 100	1 200
$2 . 10^{-4}$	$9,05 . 10^{14}$	$6,20 . 10^{15}$	$1,14 . 10^{16}$	$1,25 . 10^{16}$	$3,53 . 10^{16}$	$4,14 . 10^{16}$			
10^{-2}		$3,54 . 10^{15}$	$3,10 . 10^{15}$	$3,10 . 10^{15}$	$1,01 . 10^{16}$	$2,07 . 10^{16}$			
10^{-3}						$1,20 . 10^{16}$			
10^{-4}			$3,10 . 10^{14}$		$2,50 . 10^{15}$	$4,60 . 10^{15}$	$1,23 . 10^{16}$	$2,60 . 10^{16}$	$3,75 . 10^{16}$
10^{-5}					$1,94 . 10^{14}$	$8,65 . 10^{14}$			

Durant la période initiale, le gain de masse est proportionnel au temps. Cette cinétique linéaire peut durer de quelques minutes sous 10^{-2} torr à plusieurs heures sous 10^{-5} torr. *La seconde cinétique est de type parabolique et rappelle les cinétiques enregistrées sous pression atmosphérique.*

Remarque. — Il faut signaler toutefois que sous 10^{-4} et 10^{-3} torr à 500 °C, et même sous 10^{-4} torr à 600 °C, les enregistrements thermogravimétriques ne répondent pas au schéma présenté ci-dessus. Il ne nous a pas été possible de déterminer si ce résultat était dû au défaut de sensibilité de la thermobalance, étant donné les faibles gains de masse mesurés dans ces conditions expérimentales, ou s'il résultait d'une modification du processus d'oxydation.

On peut donc simplifier l'expression [1] en écrivant :

$$\Delta m = K_1 . t \qquad [2]$$

Cependant, afin de rendre homogène les notations et de faciliter les raisonnements ultérieurs, il est intéressant d'exprimer le gain de masse Δm sous forme du nombre d'atomes d'oxygène capté par unité de surface de l'échantillon, soit ϕ :

$$\phi = \phi_e . t \qquad [3]$$

ϕ_e, que nous appellerons « flux efficace », représente la vitesse linéaire d'oxydation exprimée en atomes d'oxygène . cm^{-2} . s^{-1}, le temps t étant exprimé en secondes. Les valeurs de ϕ_e, calculées à partir de l'équation [1], sont rassemblées dans le tableau V.

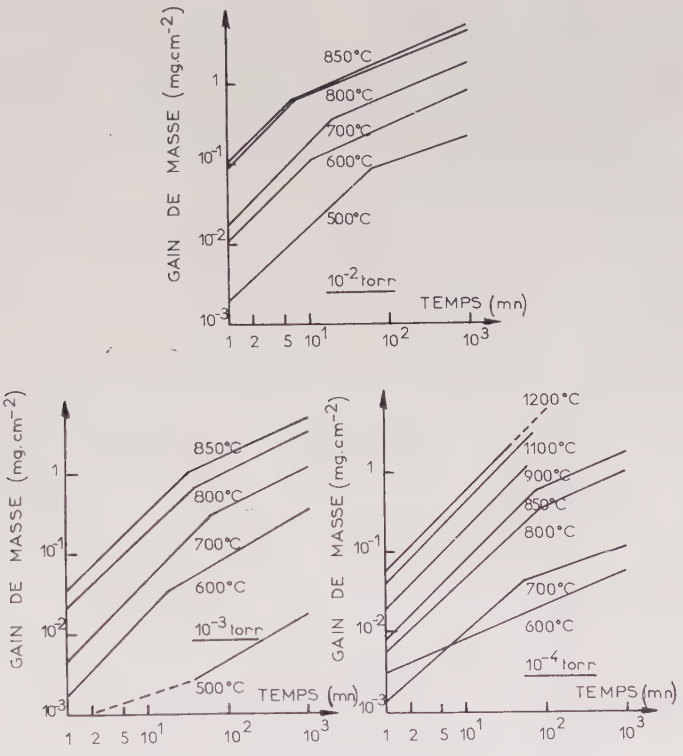


Fig. 12

Cinétiques d'oxydation en régime isobare à 10^{-2}, 10^{-3} et 10^{-4} Torr (coordonnées logarithmiques).

II.1.1. Cinétique durant la période initiale

Durant la période de cinétique linéaire initiale, les résultats peuvent s'exprimer par des expressions du type :

$$\Delta m^n = K_1 . t \qquad [1]$$

où Δm est le gain de masse (mg . cm^{-2}), K_1 une constante (mg . $cm^{-2})^n t^{-1}$, et t le temps. La valeur de l'exposant n est toujours voisine de 1 (tableau IV), sauf à basse température.

L'influence de la température et de la pression sur la vitesse d'oxdation ϕ_e peuvent être appréciées quantitativement d'après les figures 11 et 12 : le flux ϕ_e est une fonction croissante de la température et de la pression.

II.1.1.1. - Influence de la température

En régime isobare (fig. 12), ϕ_e augmente avec la température. On peut exprimer mathématiquement cette influence par une fonc-

tion d'Arrhénius, tout au moins sous certaines réserves sur lesquelles nous reviendrons par la suite :

$$\phi_e = \phi_o \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \qquad [4]$$

où ϕ° est une constante, Q une chaleur d'activation, T la température absolue et R la constante des gaz parfaits. Le tableau VI rend compte des valeurs de ϕ_o et Q calculées par la méthode des moindres carrés à partir des valeurs expérimentales de ϕ_e.

Le domaine de validité de la relation [4] peut être étendu au delà de 860 °C (température de transition $\alpha \leftrightarrows \beta$) si la pression n'est pas trop faible, ou la température trop élevée. Les limitations imposées aux extrapolations proviennent, comme nous le verrons à la fin de ce paragraphe, non pas du métal mais de la valeur du flux limite ϕ_l que l'on peut calculer d'après la théorie cinétique des gaz.

II.1.1.2. - Influence de la pression

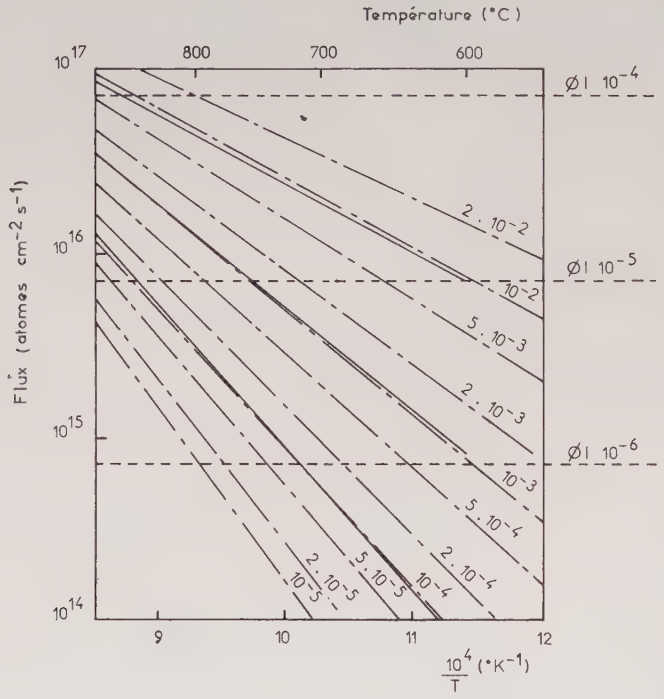


Fig. 13

Flux efficace ϕ_e et flux limite ϕ_l en fonction de la température T et de la pression P.

———— ϕ_e expérimental.
— — — — — ϕ_e calculé à partir de l'équation [5].
- - - - - - - - - ϕ_l calculé à partir de l'équation [6].

Tableau VI

Valeurs de Q et ϕ_o (équation [4]) sous diverses pressions

Pression (torr)	Q K.cal.mole^{-1}	ϕ_o atom.cm^{-2}.s^{-1}
10^{-2}	17,02	$1{,}16 \cdot 10^{20}$
10^{-3}	25,20	$1{,}54 \cdot 10^{21}$
10^{-4}	33,80	$1{,}91 \cdot 10^{22}$

En régime isotherme (fig. 10), ϕ_e augmente avec la pression. Il est cependant difficile de traduire cette influence à l'aide d'une expression mathématique simple car elle se manifeste simultanément sur la chaleur d'activation Q et sur ϕ°. En définitive :

$$\phi_o = A\ P^m \quad \text{et} \quad Q = B \log_{10} P + C$$

où A, B, C et *m* sont des constantes et P la pression.

Si P est exprimé en torr :

$A = 7{,}18\ 10^{17}$ at.cm^{-2}.s^{-1} (torr^n)$^{-1}$
$B = -\ 84\ 00$ cal. mole^{-1}

$C = 150$ cal.mole^{-1}

$m = -1{,}11$

En regroupant l'ensemble de ces résultats dans l'équation [4], on dispose d'une expression empirique qui permet d'estimer la valeur du flux efficace ϕ_e avec une marge d'incertitude en général inférieure à 20 % :

$$\phi_e = A\, P^m \exp\left(-\frac{B \log P + C}{R\,T}\right) \quad [5]$$

La figure 13 représente l'abaque obtenue à partir de l'équation [5]. Le logarithme décimal de ϕ_e est reporté en fonction de l'inverse de la température absolue pour plusieurs pressions. Trois points sont à souligner :

1° On a représenté simultanément pour 10^{-2}, 10^{-3} et 10^{-4} torr, les courbes expérimentales et les courbes tracées à partir de l'équation [5]. La concordance reste toujours meilleure que 10 %, c'est-à-dire supérieure à l'incertitude qui règne quant à la reproductibilité du flux efficace ϕ_e.

2° Les courbes relatives aux autres pressions sont interpolées ou extrapolées.

3° En aucun cas, le flux absorbé par unité de temps, ϕ_e, ne peut être supérieur au flux d'atomes d'oxygène venant frapper par unité de temps la surface de l'échantillon. Cette valeur maximale du flux, ou flux limite, ϕ_l, est donnée par la théorie cinétique des gaz [59]. Dans le cas où l'on admet que le régime gazeux, dans nos conditions opératoires, est celui de l'écoulement moléculaire, on peut écrire :

$$\phi_l \text{ (at. cm}^{-2}\text{.s}^{-1}) = 2\,P\sqrt{\frac{N}{2\,\pi\,M\,k\,T}} \quad [6]$$

M = masse moléculaire de l'oxygène } $\frac{M}{N}$
N = constante d'Avogadro ($6{,}023 \cdot 10^{23}$) }
m = masse d'une molécule
k = constante de Boltzmann
T = température absolue *

Le facteur 2 est introduit afin de convertir le flux de molécules d'oxygène en un flux équivalent d'atomes.

---

* Dans l'équation [6] ϕ_l = constante $P/\sqrt{T}$.

Si P est mesurée à la température ambiante la valeur calculée de ϕ_l sera vraie dans la mesure où $P/\sqrt{T}$ est constant en tout point de l'enceinte et en particulier à proximité de l'échantillon où la température absolue est 3 à 5 fois plus élevée qu'au point de mesure de P. On démontre [59] que dans une enceinte à l'équilibre cette condition est remplie si le régime d'écoulement gazeux est moléculaire. Nous avons montré (fig. 10) que le flux gazeux pouvait être considéré comme moléculaire dans la quasi-totalité de nos expériences. Quant à la condition d'équilibre elle n'est évidemment pas parfaitement satisfaite du fait du mode opératoire qui implique un renouvellement continuel de l'atmosphère. Cependant la différence de pression entre les deux extrémités de l'enceinte est imperceptible à nos moyens de mesure (jauge Bayard-Alpert). Ceci prouve que le renouvellement est suffisamment lent pour que l'équilibre puisse être considéré comme réalisé. L'équation [6] fournit donc une bonne approximation de la réalité. Certains de nos résultats ont d'ailleurs directement confirmé ces conclusions.

Tableau VII

Valeurs de n en fonction de la température et de la pression

(cinétique pseudo-parabolique)

Température °C Pression (torr)	500	600	700	800	850
10^{-2}	2,40	2,35	2,35	2,50	2,28
10^{-3}	1,75	1,73	1,82	2,00	2,46
10^{-4}	2,17	2,28	2,92	1,97	2,34
10^{-5}				2,55	1,84

Tableau VIII

Valeurs des constantes de vitesses K_2 $(mg . cm^{-2})^n . h^{-1}$ en fonction de la température et de la pression (cinétique pseudo-parabolique)

Température °C / Pression (torr)	500	600	700	750	800	850
760 *		$2{,}30 . 10^{-2}$	$1{,}50 . 10^{-1}$	$6{,}10^{-1}$	1,12	2,75
10^{-2}	$6{,}85 , 10^{-4}$	$3{,}96 . 10^{-2}$	$2{,}72 . 10^{-1}$	$7{,}03 . 10^{-1}$	2,68	3,14
10^{-3}	$2{,}87 . 10^{-3}$	$1{,}04 . 10^{-2}$	$9{,}36 . 10^{-2}$	$2{,}68 . 10^{-1}$	$7{,}10 . 10^{-1}$	3,15
10^{-4}	$1{,}90 . 10^{-5}$	$6{,}72 . 10^{-5}$	$2{,}61 . 10^{-3}$		$7{,}70 . 10^{-2}$	$4{,}40 . 10^{-1}$
10^{-5}					$1{,}04 . 10^{-2}$	$4{,}53 . 10^{-2}$

* Valeurs empruntées à Debuigne [17].

Les valeurs du flux limite ϕ_1 sont représentées, sur la figure 13, par les droites horizontales en trait discontinu.

La comparaison des deux réseaux de courbes $\phi_e = f(T, P)$ et $\phi_1 = f(T, P)$ *explique les réserves que nous avons faites au début de ce paragraphe quant au domaine d'application des équations* [4] *et* [5] *car* ϕ_e *ne peut être supérieur à* ϕ_1. Cette évidence signifie que l'équation [5] ne constitue qu'une approximation de l'expression mathématique susceptible de rendre éventuellement compte de la valeur de ϕ_e quelles que soient la température et la pression.

En pratique on peut considérer que ces équations restent valables tant que $\phi_e/\phi_1 < 10^{-1}$, d'une part, et, d'autre part tant que $\phi_e < 7 . 10^{17}$ at . cm^{-2} s^{-1}, ce qui correspond à peu près au flux limite ϕ_1 relatif à 10^{-3} torr.

II.1.2. - Cinétique pseudoparabolique

A l'issue de la période d'oxydation linéaire et de l'étape transitoire qui suit, *les cinétiques d'oxydation s'expriment toujours par des expressions analogues à celles obtenues sous pression atmosphérique :*

$$\Delta m^n = K_2 . t \; * \qquad [7]$$

où m, n, K_2 et t ont déjà été explicités à propos de l'équation [1]. La dispersion des valeurs de l'exposant n autour de la valeur moyenne : 2,22 atteint 20 % (tableau VII). Cependant cette valeur moyenne est très comparable à celle déterminée par Debuigne : 2,3 [17] ou par d'autres chercheurs déjà cités, pour des essais d'oxydation conduits à la pression atmosphérique. n est indépendant de la pression à la précision des résultats près.

Les valeurs calculées des constantes de vitesse K_2 sont rassemblées dans le tableau VIII. En régime isobare K_2 dépend de la température selon une fonction d'Arrhénius :

$$K_2 = K_o \exp\left|-\frac{Q_2}{RT}\right|$$

Le tableau IX rassemble les valeurs calculées de Q_2 et K_o en fonction de la pression. L'analyse de ces résultats permet de distinguer deux domaines de pression.

1° *Si la pression est supérieure à* 10^{-3} *torr, elle n'exerce qu'une influence tout à fait secondaire sur la cinétique* : les chaleurs d'activation Q_2 et les constantes K_o ne varient pratiquement pas et sont égales aux valeurs obtenues lors d'oxydation à pression atmosphérique.

---

* L'équation adoptée à priori est du type :

$$\Delta m^n = K_2 t + \text{constante.}$$

Le dépouillement complet des résultats montre que cette constante est toujours voisine de O et en tout état de cause inférieure à la limite de reproductibilité de la méthode expérimentale, ce qui justifie la simplification de l'écriture. Tout se passe donc, du point de vue cinétique, comme si l'oxydation était soumise à une loi cinétique parabolique unique depuis le temps $t = 0$, en dépit de l'existence d'une période à cinétique linéaire.

2° *Par contre, si la pression est inférieure ou égale à 10^{-4} torr, son influence devient déterminante,* ce qui se traduit par une chaleur d'activation qui croît fortement en fonction de l'inverse de la pression.

Tableau IX

Valeurs de la constante K_o et de la chaleur d'activation Q_2 (cinétique pseudoparabolique)

Pression (torr)	K_o $(mg.cm^{-2})^n.h^{-1}$	Q_2 $(K.cal.mole^{-1})$
760	$2,0 . 10^9$	37,2
10^{-2}	$3,0 . 10^9$	39,8
10^{-3}	$1,7 . 10^9$	39,5
10^{-4}	$1,4 . 10^{13}$	70,5
10^{-5}	$1,5 . 10^{14}$	80,0

Il est important de souligner l'existence de cette pression critique située entre 10^{-3} et 10^{-4} torr. Elle correspond vraisemblablement, comme nous le verrons dans les paragraphes qui suivent, à une modification du mécanisme de l'oxydation parabolique.

Il n'est pas inintéressant de rappeler, en outre, que le flux efficace maximum susceptible d'être capté lors de la cinétique linéaire, calculé d'après l'équation [5], correspond au flux limite régnant à 10^{-3} torr.

Il est d'ores et déjà possible d'avancer l'hypothèse que l'influence de la pression sur la cinétique parabolique, lorsque $P \leqslant 10^{-4}$ torr, est due à la concentration superficielle en atomes chimisorbés. Si $P \geqslant 10^{-3}$ torr par contre il y a saturation superficielle et donc pas d'influence de la pression sur la cinétique parabolique.

II.2. — ÉTUDE DES ÉCHANTILLONS OXYDÉS

Nous nous proposons, au cours de ce paragraphe, de décrire les phénomènes superficiels qui accompagnent chacune des deux phases cinétiques principales linéaire et parabolique. Cependant, étant donné leur variété presque infinie, l'interprétation en est souvent délicate et, seule, l'observation de très nombreux échantillons permet de dégager les caractéristiques essentielles, morphologiques et autres.

Tableau X

Caractéristiques d'échantillons oxydés à 1 200 °C sous 10^{-4} Torr

Temps d'oxydation (mn)	Couleur superficielle lumière naturelle	Dureté Vickers superficielle kg/mm² (charge 50 g)		Figure
0,1	mauve (bleu + rouge)	120 ± 20		14
0,5	bleu roi	206 ± 50		
1	bleu clair + un peu de rose	283 ± 40		
2	bleu sombre	214 ± 50		
5	bleu clair + un peu de jaune	407 ± 40	710 ± 30	
10	jaune paille	310 ± 50		
20	violet + blanc argent	254 ± 20	677 ± 30	15 - 20
25	bleu violet + un peu de jaune		825 ± 150	
30	jaune + bleu			18
60	jaune + bleu		749 ± 70	
82	jaune + bleu		828 ± 100	17 - 25
100	jaune			24

II.2.1. - Période initiale à cinétique linéaire

II.2.1.1. - Caractéristiques superficielles

L'examen micrographique superficiel d'échantillons dont l'oxydation a été interrompue durant la phase préliminaire à cinétique linéaire révèle la présence d'un composé superficiel en couche extrêmement fine. Des examens en diffraction électronique sur lesquels nous reviendrons à la fin de ce paragraphe, nous ont prouvé qu'il s'agissait de zircone. Cependant, *l'aspect de ce film est complètement différent de celui présenté par des couches épaisses d'oxyde. Seule la couleur des teintes d'interférence* auxquelles donne naissance ce film, jaune très clair à température inférieure à 860 °C, *permet d'en détecter la présence.* A température supérieure à 1 000 °C, par contre, la couleur du film évolue rapidement en fonction du temps d'oxydation, ainsi qu'en témoigne le tableau X. Un examen microscopique attentif montre qu'à 1 200 °C sous 10^{-4} torr la couleur observée à l'œil résulte toujours, dans les premières minutes, d'une juxtaposition de fines zones de couleurs différentes. Ainsi la couleur mauve d'un échantillon oxydé 7 secondes à 1 200 °C sous 10^{-4} torr est due à la juxtaposition de fines aiguilles bleues et rouges (fig. 14).

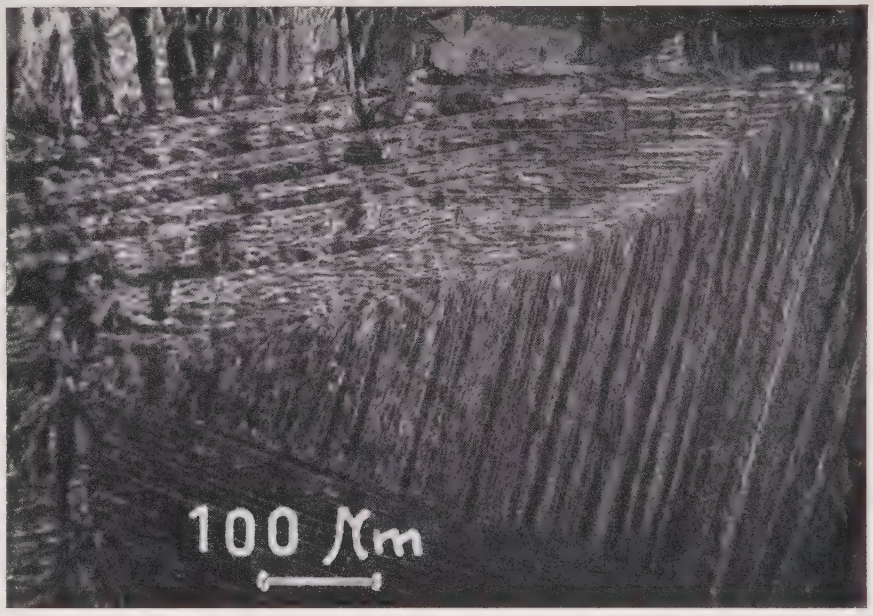


FIG. 14

Zirconium oxydé 7 secondes à 1 200 °C sous 10^{-4} Torr.

— La couleur résultante apparaît comme la juxtapisition d'aiguilles de couleurs différentes, essentiellement bleues et rouges dans ce cas.

— La transformation martensitique $\beta \rightarrow \alpha$ est à l'origine du faciès aciculaire.

A l'issue d'une période d'oxydation supérieure à 5 minutes, la polychromie superficielle des échantillons devient visible à l'œil (fig. 15). L'examen microscopique permet de constater que les zones isochromes s'étendent sur des plages polygonales de plusieurs dizaines de μm^2, d'aspect très différent de la figure 14. Ces particularités morphologiques et chromatiques sont liées :

1° à l'allotropie du zirconium;

2° à l'effet alphagène de l'oxygène;

3° au mode de transformation $\beta \rightarrow \alpha$:

— de type martensitique lorsque cette transformation est acquise par trempe de zirconium β faiblement allié en oxygène [61];

— par diffusion lorsqu'elle est acquise par saturation de la phase β en oxygène à haute température;

4° à l'anisotropie d'oxydation du zirconium.

En effet, l'anisotropie d'oxydation du zirconium en fonction de l'orientation cristalline est un phénomène connu [62 à 67] et nous avons pu l'observer directement à l'aide d'une platine chauffante dans le domaine α [51] (fig. 16).

Le film superficiel croît avec une vitesse qui dépend de l'orientation cristalline de la surface métallique sur laquelle il se développe. En conséquence, si le film reste transparent à la lumière, il donne naissance à des teintes d'interférence variables en fonction de son épaisseur donc de l'orientation du substrat métallique. Dès lors, si l'oxydation a lieu en phase β ($T > 860$ °C) et si, par suite de la diffusion de l'oxygène le substrat métallique subit une transformation $\beta \rightarrow \alpha$ par diffusion

Cette succession de coloris a déjà été observée et utilisée pour la détermination de l'épaisseur de couches d'oxydes obtenues notamment par oxydation anodique[54, 68]. Toutefois toutes les tentatives pour adapter cette méthode à des films obtenus par oxydation thermique se sont soldées par des échecs. Outre les couleurs très variables observées sur un même échantillon qui ne permettraient d'atteindre qu'une valeur moyenne de l'épaisseur, l'expérience a prouvé que la transpo-

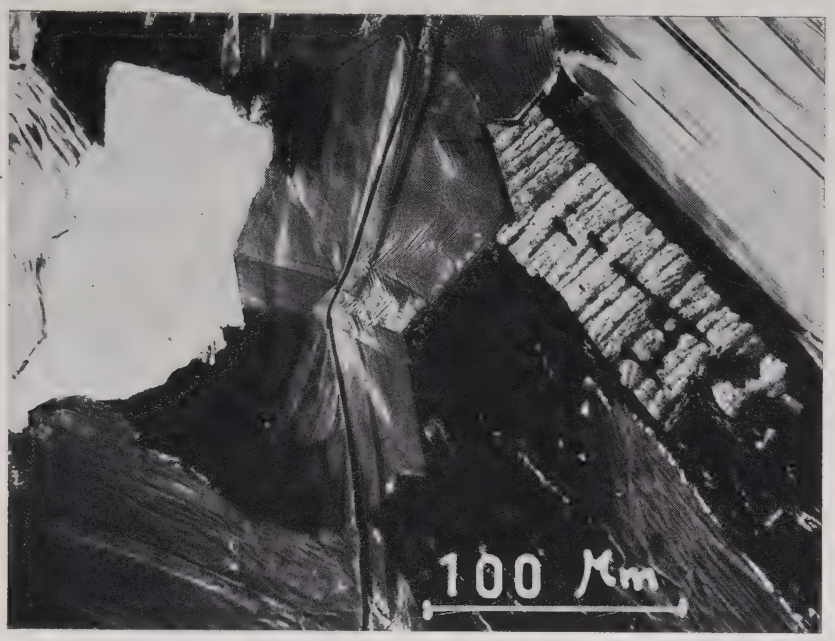


FIG. 15

Zirconium oxydé 20 mn à 1 200 °C sous 10^{-4} Torr.
— Le film de zircone présente des couleurs d'interférence.
— La plupart des grains ne présentent plus de faciès martensitique.

à la température d'expérience, le film oxydé va se développer sur des grains α, qui ne vont subir aucune modification structurale au refroidissement. Par contre, si le métal superficiel est peu chargé en oxygène, le film se développe initialement sur une structure β qui subit au refroidissement une transformation martensitique $\beta \rightarrow \alpha$. Malgré la trempe à l'air qui termine nos expériences, l'échantillon reste suffisamment longtemps à température modérée pour que l'épaisseur de l'oxyde soit différenciée suivant l'orientation cristallographique des aiguilles martensitiques α qui servent de substrat et donc pour que la couleur ne soit pas la même sur toute la surface des anciens grains β. *Ces premières observations impliquent donc que dans les premiers stades de l'oxydation, le zirconium n'est pas saturé en oxygène à l'interface métal-film d'oxyde.*

sition des jauges couleur-épaisseur établies par oxydation anodique était impossible. L'incompatibilité est attribuée aux défauts structuraux des films d'oxydation thermique[69]. Tout au plus peut-on estimer l'ordre de grandeur de l'épaisseur de ces films. Suivant les conditions, elle peut varier de 100 à quelques milliers d'angstrœms.

II.2.1.2. - Identification et caractéristiques du film d'oxyde

L'identification radiocristallographique du film d'oxyde superficiel se révèle assez délicate compte tenu de la faible épaisseur d'oxyde. Seuls les diagrammes de diffraction obtenus en incidence rasante sur des échantillons massifs déjà longuement oxydés sous 10^{-4} torr permettent l'identification de quelques raies de

zircone. Au stade du film mince d'oxyde on détecte presque toujours la présence simultanée des variétés monoclinique et quadratique de la zircone. Pour des temps réduits d'oxydation, ou à température modérée, ce procédé est inopérant et on n'enregistre que des diagrammes de taches relatifs au zirconium. Par ailleurs les tentatives faites en vue de décoller ces films minces ont échoué.

Pour compléter ces résultats, nous avons examiné quelques échantillons en utilisant la technique de la diffraction électronique en incidence rasante. On peut ainsi mettre en évi-

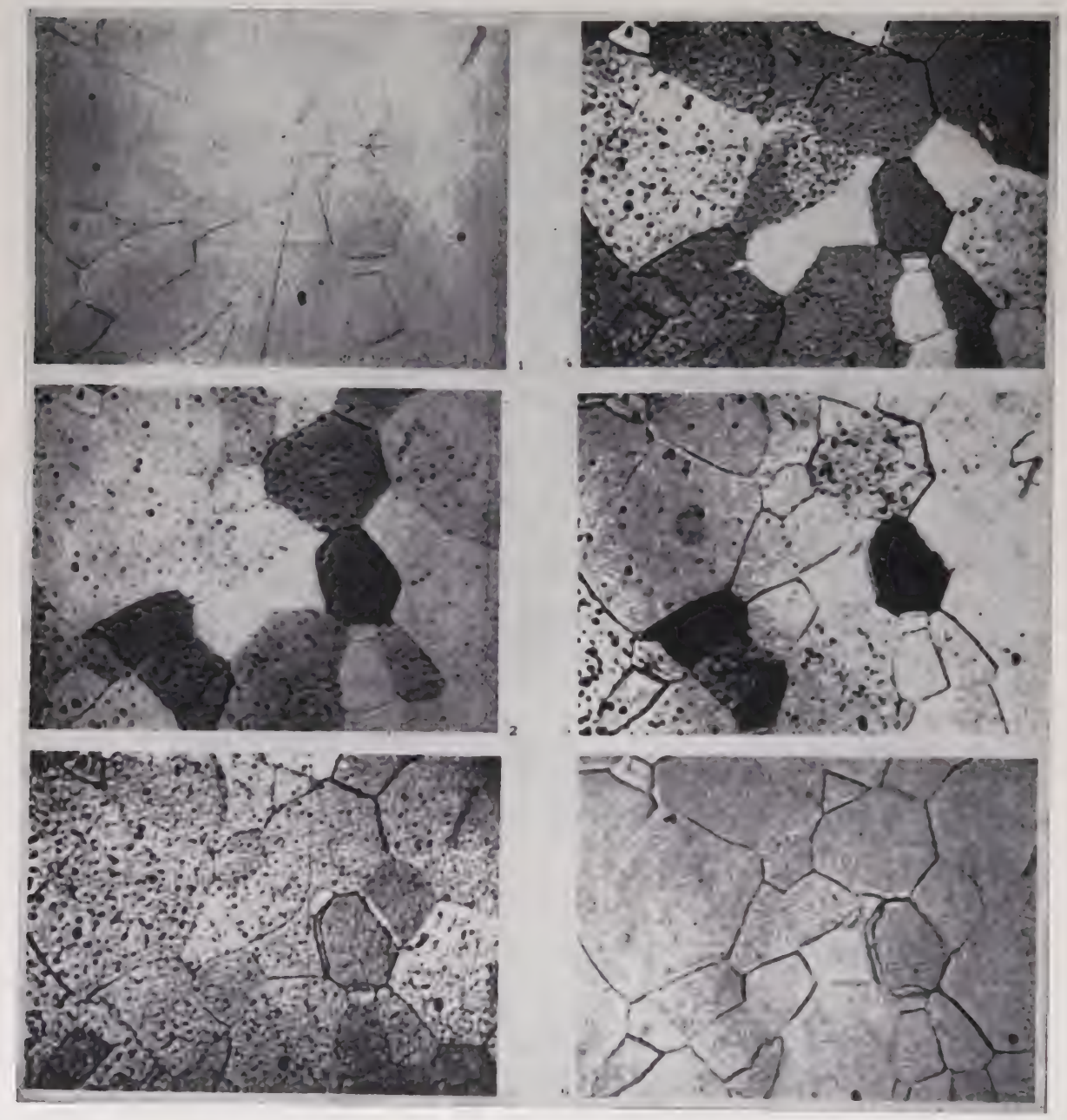


FIG. 16

Zirconium oxydé à 800 °C sous $5 . 10^{-3}$ torr environ. Vues extraites d'un film 16 mm et montrant les différentes phases de la formation et de l'évolution du film initial d'oxyde.

1. Etat de surface initial à 800 °C sous $5 . 10^{-7}$ torr.

2. Quelques minutes après l'introduction d'oxygène le contraste entre grains s'accuse par suite de l'épaisseur variable du film due à l'anisotropie d'oxydation.

3. Après 10 mn, le film s'épaissit et le contraste s'atténue. De nombreux germes d'oxyde épais sont visibles.

4 et 5. Suppression de l'admission de l'oxygène ($P < 10^{-6}$ torr).

L'apport d'oxygène n'est plus suffisant, les germes d'oxyde épais se résorbent en premier lieu, puis le film.

6. Etat final de la surface à 800 °C. Le film est trop mince pour être décelable optiquement.

dence sur un échantillon oxydé quelques secondes à 1 200 °C sous 10^{-4} torr quelques anneaux de diffraction attribuables à la zircone monoclinique. Il est à noter que sur un même échantillon, il existe toujours des zones qui donnent des diagrammes de taches et d'autres des anneaux de diffraction plus ou moins réguliers. Cet état de chose traduit un degré de cristallisation de la zircone très inégal suivant les zones intéressées. On constate cepen-

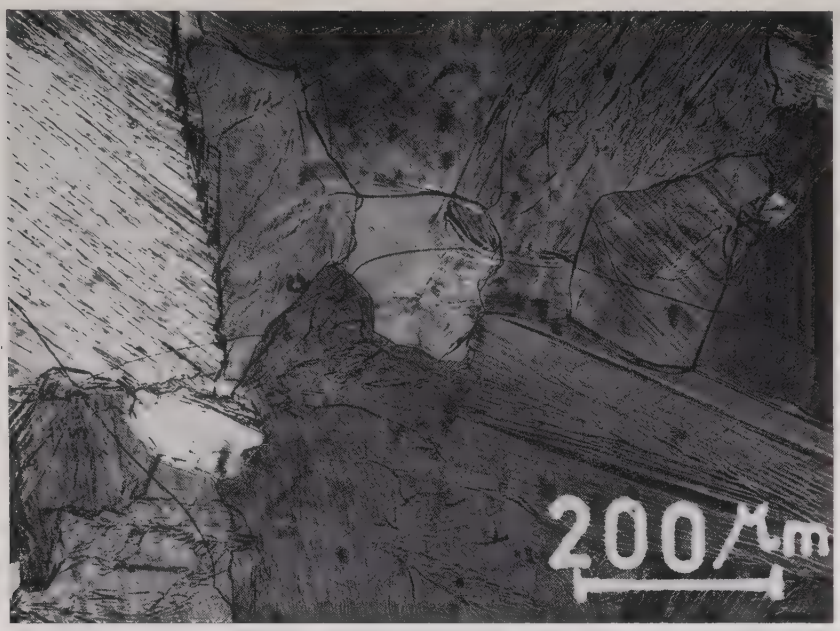


Fig. 17

Aspect superficiel d'un échantillon de zirconium oxydé 87 mn à 1 200 °C sous 10^{-4} torr. La surface est perturbée sous l'effet de striation (détail fig. 25).

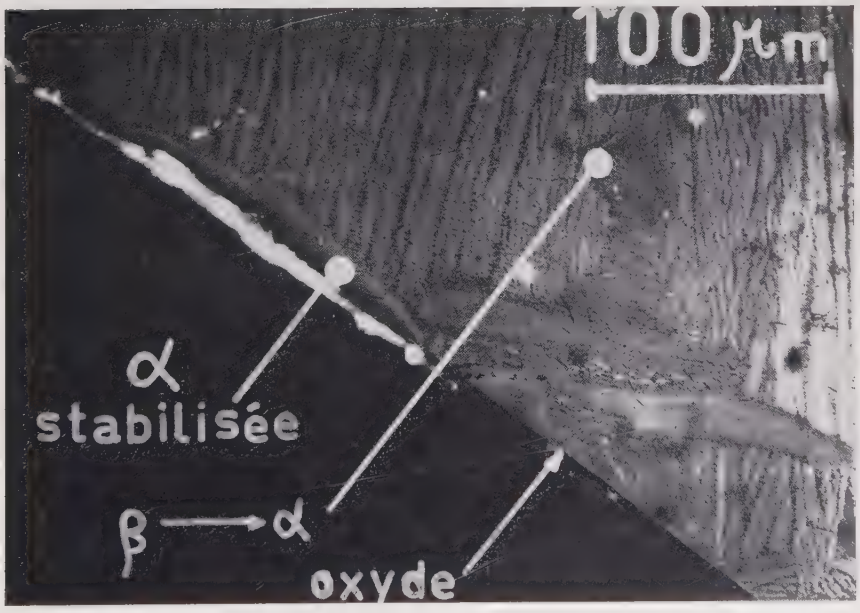


Fig. 18

Coupe d'une épreuvette de zirconium oxydé 30 mn à 1 200 °C sous 10^{-4} torr.
Présence d'une zone localisée superficielle de phase α stabilisée par l'oxygène.

dant à la suite de l'examen systématique des échantillons du tableau X, qu'il y a d'autant plus de zones microcristallisées (diagrammes d'anneaux) que le temps d'oxydation est plus court.

II.2.1.3. - Coupes métallographiques

L'examen microscopique des coupes n'apporte rien de révélateur quand l'oxydation a lieu en phase α. La couche d'oxyde trop mince (quelques centaines d'angstrœms. d'après la coleur des teintes d'interférence) est invisible. Par contre, *l'examen d'échantillons oxydés au dessus de 862 °C confirme que la couche d'oxyde mince superficielle se forme préalablement à la saturation en oxygène du substrat métallique.*

En effet, les coupes d'échantillons oxydés quelques minutes à température supérieure à

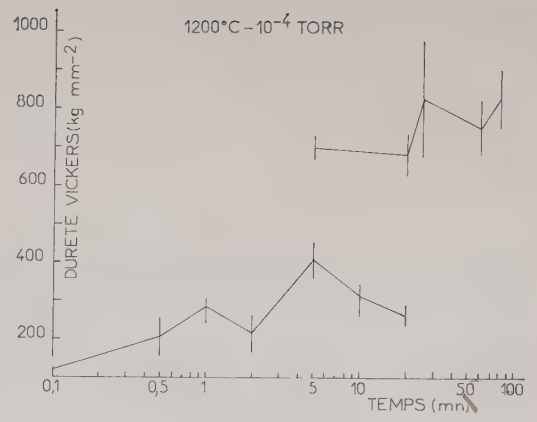


FIG. 19

Microdureté (charge 50 g) superficielle d'échantillons oxydés à 1 200 °C sous 10^{-4} torr en fonction du temps d'oxydation.

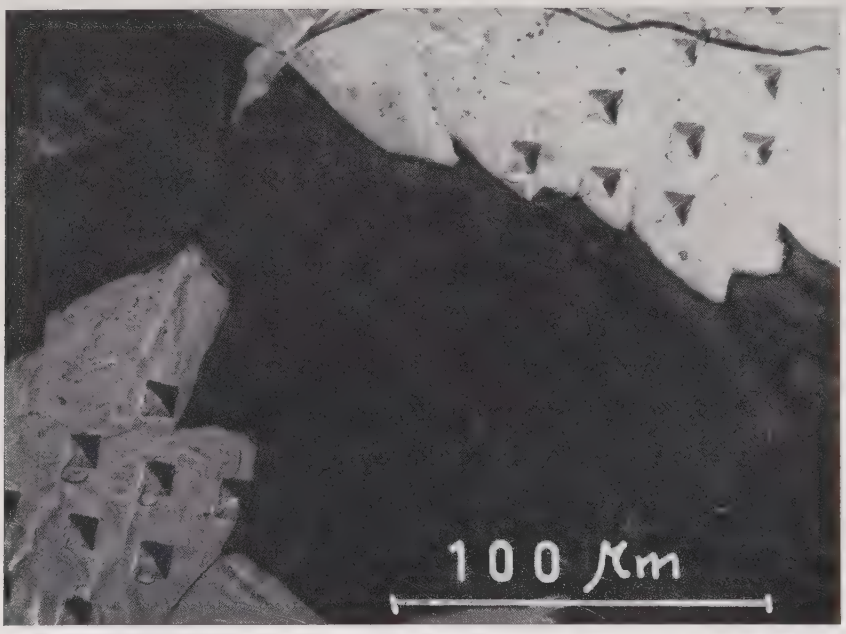


FIG. 20

Zirconium oxydé 20 mn à 1 200 °C sous 10^{-4} torr. Les empreintes de microdureté révèlent les discontinuités structurales du substrat.

862 °C (c'est-à-dire dans le domaine de stabilité de la phase β du zirconium non allié) ne permettent pas de mettre en évidence l'existence d'une zone superficielle β transformée en α par suite de la saturation en oxygène du zirconium β *. Par contre, les échantillons oxydés plus longtemps dans les mêmes conditions montrent la présence simultanée sur un même échantillon de zones superficielles α stabilisées et de zones $\beta \rightarrow \alpha$, zones qui indiquent une insaturation de la phase β à la température d'expérience (fig. 18).

Puis, pour des temps plus longs, on retrouve le schéma classique, observé lors de l'oxydation à température supérieure à 862 °C, d'une zone métallique α prise en sandwich entre une couche d'oxyde extérieure et un cœur $\beta \rightarrow \alpha$ (fig. 6). La présence simultanée de zones superficielles α et β se traduit par un

* Dans la suite de l'exposé nous appellerons α stabilisée la phase α résultant de la saturation en oxygène de la phase β. La phase stabilisée ne subit donc pas de transformation martensitique au refroidissement contrairement au métal β non saturé que nous appellerons $\beta \rightarrow \alpha$.

faciès de la surface caractéristique suivant que le substrat était α ou β à la température d'expérience comme nous l'avons montré au paragraphe II.2.1.1.

II.2.1.4. - Microdureté

On sait que les caractéristiques mécaniques du zirconium sont considérablement affectées par la quantité d'oxygène dissoute dans le métal (paragraphe II.3.1. et figure 7). Or, *lors d'oxydations à température supérieure à 862 °C, les phases α et β sont en équilibre pour des concentrations en oxygène suffisamment différentes* (12, 7 et 3, 6 at. % respectivement à 1 200 °C) *pour que la microdureté soit affectée d'une manière sensible* [10]. Il s'ensuit que durant toute la période correspondant à l'existence d'un substrat superficiel biphasé à la température d'expérience (β et α stabilisée), la microdureté permet de distinguer les deux types de plages. La couche d'oxyde trop fine ne peut en aucun cas affecter les résultats [78].

couvrant jamais); et, d'autre part, que *les zones de dureté homogène correspondent à des plages micrographiquement définies. Les moins dures correspondent à des zones à faciès aciculaire caractéristiques d'une transformation martensitique $\beta \rightarrow \alpha$ au refroidissement.* Enfin, la dureté maximum des plages à substrat $\beta \rightarrow \alpha$, de l'ordre de 300 à 400 kg/mm^2, est en bon accord (d'après les diagrammes dureté-concentration établis par *Dubertret* [10]), avec celle d'un alliage zirconium-oxygène à 3 ou 4 % atomique d'oxygène, concentration qui correspond à la limite de solubilité de l'oxygène dans le zirconium β suivant nos conditions expérimentales.

Ces résultats constituent une preuve supplémentaire de l'existence d'un état non saturé du zirconium à proximité du film d'oxyde.

Remarque. — Les empreintes de microdureté photographiées sur la figure 20 révèlent sur leur pourtour la présence d'éclats orientés,

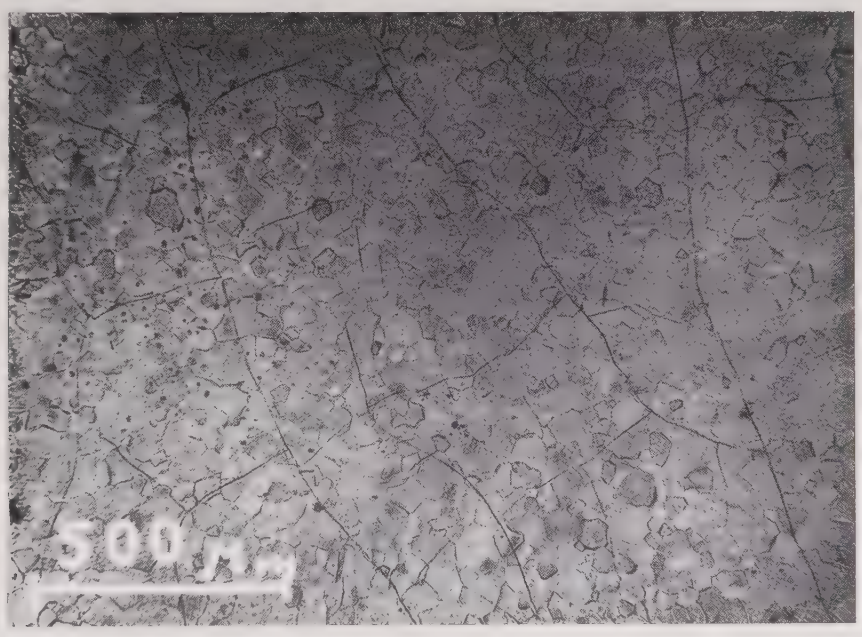


Fig. 21

Zirconium oxydé 28 h à 800 °C sous 10^{-2} torr.
Fissuration de la zircone au refroidissement.
Epaisseur de la couche d'oxyde : 22 μm.

Le tableau X et la figure 19 rendent compte des résultats obtenus sur une série d'échantillons oxydés à 1 200 °C sous 10^{-4} torr. La figure 20 illustre un cas typique de coexistence. Il est intéressant de remarquer, d'une part, qu'il n'*existe aucune continuïté de la dureté, sur un échantillon biphasé en surface à la température d'expérience, entre les plages les* plus dures et les plages les moins d'ures (les domaines d'incertitude des mesures ne se re-

tout au moins sur les plages claires correspondant aux zones les plus riches en oxygène. Dubertret [28] interprète la présence de ces éclats à bords orientés comme résultant d'une rupture par clivage suivant les plans {1010} et {0001} des alliages zirconium-oxygène lorsqu'ils sont soumis à des contraintes mécaniques progressivement croissantes. De telles observations ne sont possibles que sur des alliages contenant au moins 4 à 5 % atomique

d'oxygène. L'absence de clivage à la périphérie de la quasi-totalité des empreintes de la zone sombre centrale semble donc indiquer qu'une telle concentration n'est pas atteinte, ce qui confirme l'hypothèse de la présence superficielle d'une zone β non saturée $\rightarrow \alpha$ au refroidissement (la limite de solubilité de l'oxygène dans la phase β à 1 200 °C est de 3,6 % atomique).

II.2.1.5. - Conclusions et détermination directe de la concentration en oxygène à l'interface métal-oxyde

Une analyse serrée de chacun des examens précédents ne permet pas de conclure d'une manière irréfutable à l'existence d'un état transitoire hors d'équilibre durant lequel, en dépit de l'existence d'un film de zircone de quelques centaines d'angstrœms d'épaisseur, le zirconium n'est pas saturé en oxygène à l'interface métal-oxyde. L'ensemble des résultats acquis fournit cependant un faisceau de présomptions que nous avons cherché à étayer en mesurant directement la concentration en oxygène à proximité immédiate de l'interface métal-oxyde.

Certains résultats acquis par microdureté ou par analyse à la microsonde sur des échantillons oxydés plus longuement sont rassemblés dans le paragraphe suivant (II.2.2.). Bien que ces analyses intéressent des échantillons dont la cinétique d'oxydation est déjà parabolique, elles confirment nos conclusions en ce sens que la non-saturation en oxygène que l'on met alors en évidence est a fortiori extensible à la période préliminaire.

Nous avons, par ailleurs, demandé à M. Béranger [38] de procéder à quelques analyses suivant la méthode Amsel-Béranger [49]. Deux échantillons ont été analysés, le premier oxydé 12 mn à 850 °C sous 10^{-4} torr, le second oxydé 73 h à 10^{-5} torr à la même température (échantillon E du tableau XI). La méthode d'analyse employée intègre les quantités d'oxygène contenues dans le film d'oxyde et la solution solide jusqu'à une profondeur de quelques microns. De ce fait les résultats sont plus qualitatifs que quantitatifs. Ils confirment cependant nos analyses antérieures, car ils prouvent que le film d'oxyde possède une épaisseur inférieure à 2 μm (sans que l'on puisse préciser si elle atteint 1 000 Å ou 1 μm). La concentration à l'interface film-oxyde n'a pu encore être déterminée, cependant il est d'ores et déjà possible d'affirmer qu'elle n'est pas la même dans les deux échantillons et par conséquent qu'elle n'atteint pas la saturation.

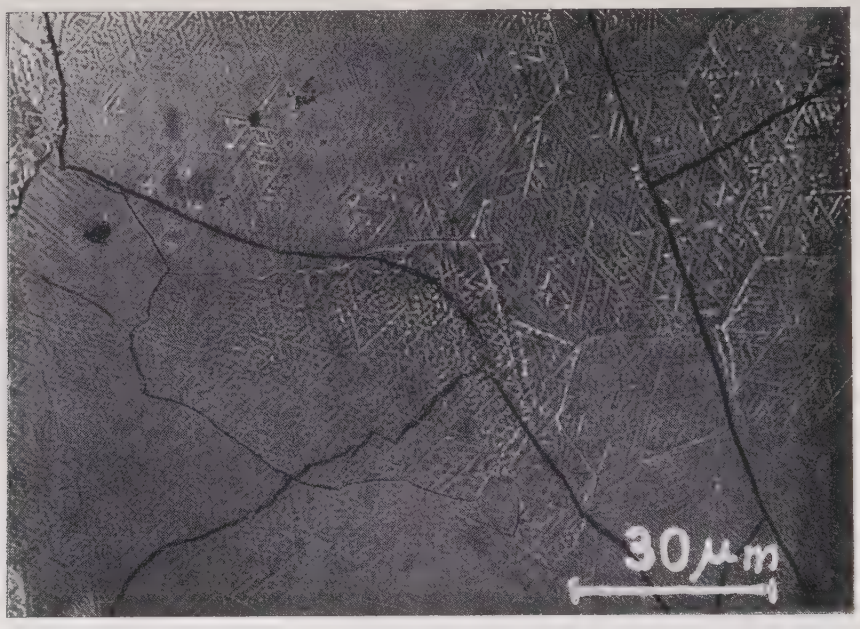


Fig. 22

Zirconium oxydé 47 h à 800 °C sous 10^{-3} torr.
Couche d'oxyde fissurée portant la trace de germes orientés d'oxyde.
Epaisseur de la couche d'oxyde : 24 μm.

II.2.2. - Cinétique pseudoparabolique

II.2.2.1. - Caractéristiques des couches d'oxyde

L'aspect superficiel est extrêmement varié suivant les conditions expérimentales. *En phase α*, seul domaine de température qui ait fait l'objet d'expériences suffisamment prolongées pour que la période d'oxydation pseudo-parabolique soit nettement atteinte, *l'aspect superficiel et les coupes micrographiques permettent de distinguer deux domaines de pression P.*

FIG. 23

Zirconium oxydé 44 h à 700 °C sous 10^{-3} torr.
Epaisseur de la couche d'oxyde : 11 μm.
La surface de l'oxyde a « fossilisé » le développement des germes d'oxyde épais.

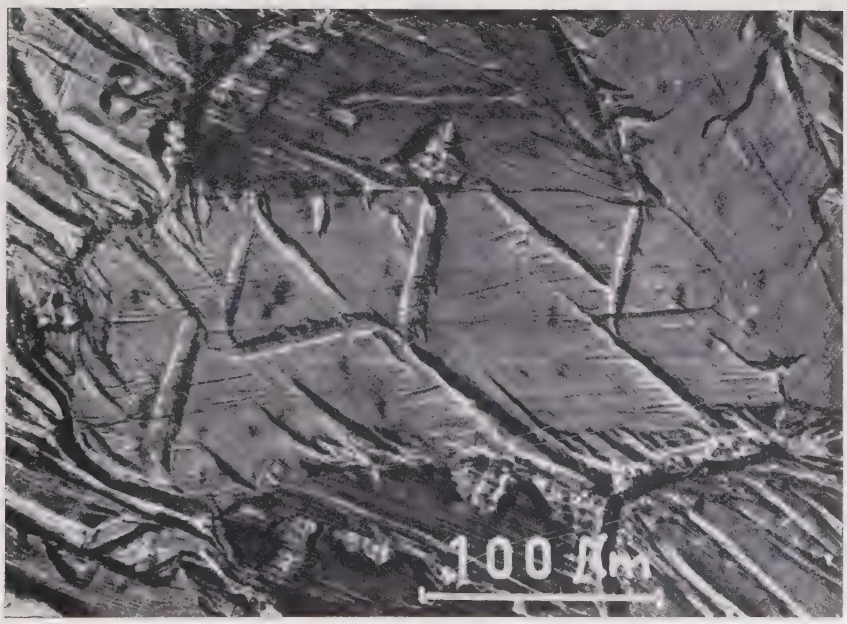


FIG. 24

Zirconium oxydé 100 mn sous 10^{-4} torr à 1 200 °C.
Germes orientés d'oxyde épais en voie de développement et striation.

1° *Si P* $\geqslant 10^{-3}$ *torr, l'oxyde, opaque et gris, a une épaisseur à très peu de chose près égale à celle des échantillons oxydés sous 760 torr à la même température pendant la même durée.* Par ailleurs, compte tenu du mode de développement de l'oxyde à partir de l'interface métal-oxyde, sa surface « fossilise » le développement initial des germes d'oxyde épais.

Ceci explique la variété des morphologies superficielles observées. Sous 10^{-2} torr à 800 °C par exemple, la surface est pratiquement identique à celle d'échantillons oxydés à la pression atmosphérique bien qu'il s'y développe au refroidissement un réseau dense de fissures qui se prolongent parfois dans la solution solide (fig. 21). Sous 10^{-3} torr par contre, de très

Fig. 25

Stries observées à la surface d'un échantillon oxydé 82' à 1 200 °C sous 10^{-4} torr (détail de la figure 17).

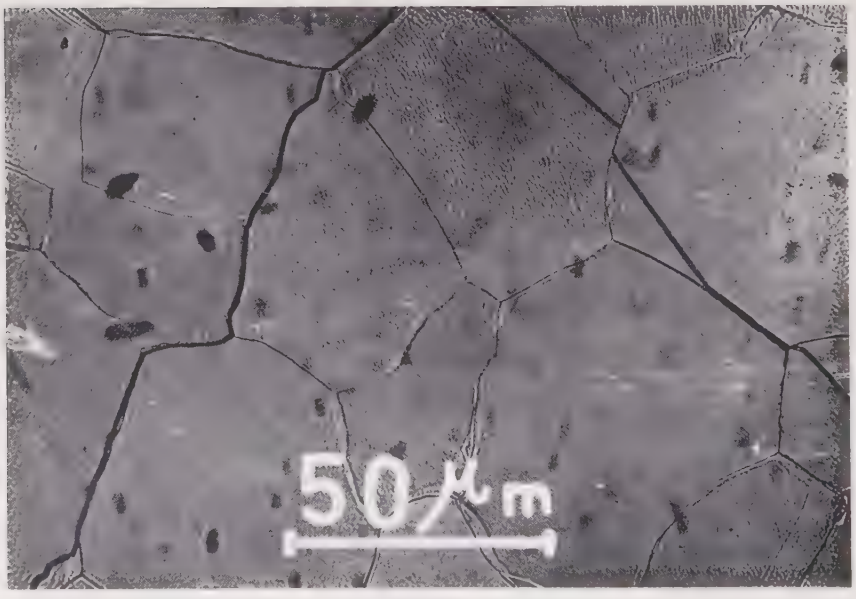


Fig. 26

Zirconium oxydé 46 heures à 850 °C sous 10^{-4} torr. La surface, recouverte d'un film jaune de zircone mince, présente des fissures partiellement intergranulaires.

nombreux secteurs de la surface présentent un relief aciculaire orienté suivant trois directions voisines de 60° (fig. 22 et 23). Ce sont les traces de germes d'oxydes épais qui ont eu le temps de se développer dans des proportions inconnues à 760 torr, à partir du film mince initial, durant la période de transition entre les deux régimes stationnaires linéaire et parabolique. La figure 24 illustre cet état transitoire. L'oxydation a été arrêtée vers la fin de la cinétique linéaire alors que des germes d'oxyde épais se développent largement à cause de l'apport d'oxygène suffisamment lent.

germes se développent suivant les mêmes directions qui sont vraisemblablement les traces des plans {1010} de la phase α stabilisée.

2° *Si* $P \leqslant 10^{-4}$ *torr, un film d'oxyde, jaune soutenu, de caractéristiques identiques à celles des films minces précédemment décrits* (paragraphe II.2.1.1.), *recouvre l'ensemble des grains* (fig. 26). En outre, les joints de grains apparaissent souvent soulignés de bourrelets d'oxyde dont la hauteur peut atteindre plusieurs microns (fig. 27). Ces bourrelets examinés au microscope électronique au moyen

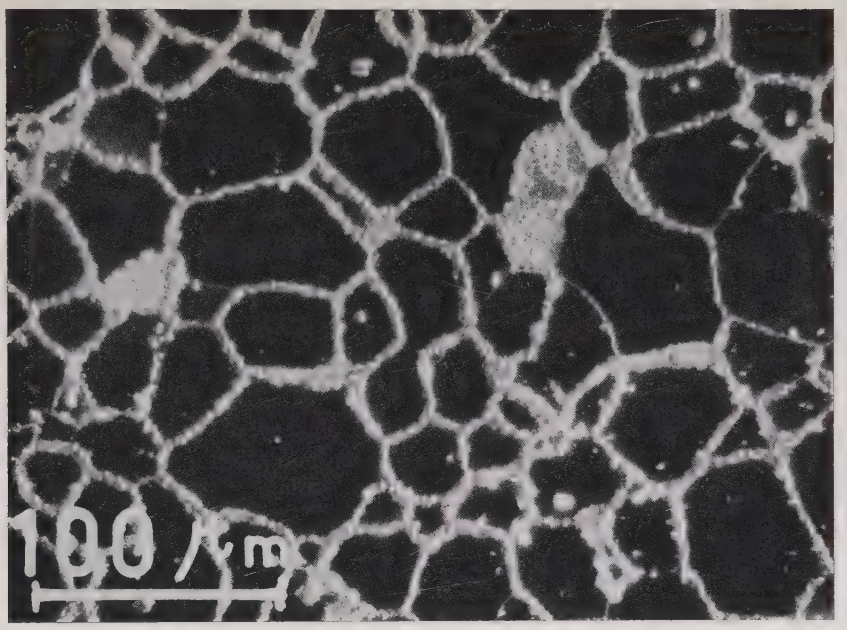


Fig. 27

Zirconium oxydé 73 h à 850 °C sous 10^{-5} torr.
Hauteur des bourrelets d'oxyde : 2 μm (fond noir).

Accessoirement, on peut également distinguer des effets de striation que détaille la figure 25 *. Il est à noter que les stries et les

de répliques au carbone, ne révèlent pas, à ce stade, de croissance suivant des directions privilégiées (fig. 28).

La fissuration intergranulaire et la croissance initiale d'oxyde à l'aplomb des joints sont l'indice d'une saturation préférentielle aux joints de grains.

Lorsque l'expérience se prolonge plusieurs centaines d'heures, ces pustules en viennent peu à peu à recouvrir toute la surface. On a cependant pu observer dans certains cas la croissance simultanée de germes non orientés et orientés qui peuvent alors atteindre un développement considérable (fig. 29).

II.2.2.2. - Diffusion de l'oxygène dans le zirconium

Pour mettre en évidence la pénétration de l'oxygène dans le métal, nous avons utilisé,

* Le phénomène de striation a été observé pour de nombreux métaux associés à des agents oxydants chimisorbés aussi divers que le soufre [54, 55], l'oxygène [70] ou le carbone [71]. L'interprétation la plus souvent retenue est qu'en accroissant l'anisotropie de tension superficielle entre les différents plans cristallins la couche chimisorbée est à l'origine de la striation. Dans le cas du zirconium, la teneur en oxygène dissous à proximité de l'interface métal-film joue certainement un rôle prépondérant. Le stade de la chimisorption sur la surface métallique nue est en effet amplement dépassée, comme nous l'avons montré au paragraphe II.2.2. Par ailleurs, le tracé du joint de grain de la figure 25 implique une prolongation « en profondeur » de l'effet de striation qui suppose une influence sur la tension intergranulaire. Cette hypothèse est d'ailleurs confirmée par les travaux de Touboul, qui a publié des résultats analogues obtenus sur du molybdène carburé [72].

d'une part, l'influence de la teneur en oxygène sur la dureté des solutions solides zirconium-oxygène (voir fig. 7) et nous avons, d'autre part, déterminé la teneur en oxygène à l'aide d'une microsonde de Castaing sur des coupes métallographiques.

1° COURBES DURETE-PENETRATION DE L'OXYGENE

Nous avons établi sur cinq échantillons oxydés à 850 °C, donc en phase α, les profils de dureté en fonction de la distance réduite à l'interface métal-oxyde (fig. 30). Les caractéristiques des échantillons sont rassemblées dans le tableau XI. Compte tenu des incertitudes expérimentales, liées notamment à l'anisotropie de dureté, l'accord entre les courbes A, B et C peut être considéré comme bon et la dureté à proximité de l'interface métal-oxyde est proche de la valeur trouvée pour une solution solide saturée en oxygène. Ce résultat est conforme au modèle d'oxydation avec une couche épaisse d'oxyde et prouve que l'équilibre thermodynamique est pratiquement réalisé dans les trois cas.

Par contre, les courbes D et surtout E, relatives à des échantillons oxydés sous 10^{-4} et 10^{-5} torr, *diffèrent nettement du fait de la dureté très inférieure de la solution solide à proximité de l'interface métal-film d'oxyde; et ceci bien que dans les deux cas la période à cinétique linéaire soit largement dépassée.*

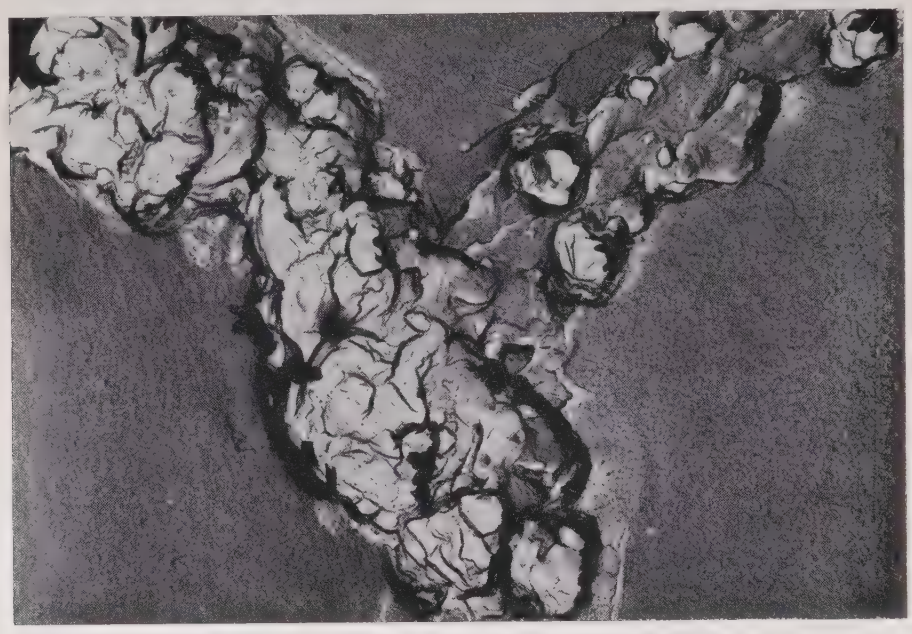


FIG. 28 × 3 000

Détail d'un joint de grain de la figure 27. Réplique au carbone photographiée au microscope électronique.

TABLEAU XI

Caractéristiques d'échantillons oxydés à 850°C sous diverses pressions (v. fig. 32)

Désignation	A	B	C	D	E
Pression d'oxydation (torr)	760	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}
Temps d'oxydation (h)	24	28	24	46	73
Epaisseur oxyde (μm)	20	25	19	# 0	# 0
Dureté superficielle sous 50 g (kg/mm^{-2})	1 200	1 200	1 200	800	630
Figure n°		identique à 21	identique à 22	26	27 et 28

Ce résultat amplifie les conclusions du paragraphe II.2.1.5. en ce sens qu'il signifie que la constitution d'une couche d'oxyde épaisse est la conséquence de la réalisation préalable d'un état proche de l'équilibre thermodynamique à l'interface métal-oxyde.

2° ANALYSE A LA MICROSONDE DE CASTING

Les échantillons A et E du tableau XI ont fait l'objet d'une détermination directe du profil de concentration de l'oxygène à l'aide d'une microsonde.

Les résultats relatifs à l'échantillon A sont regroupés sur la figure 31. Ils sont en accord, à l'incertitude près, avec ce qu'on peut attentre d'un échantillon oxydé à pression atmosphérique; en particulier en ce qui concerne la concentration en oxygène dans la solution solide à l'interface métal-oxyde.

Il faut remarquer cependant que ces courbes laissent supposer une concentration constante au cœur de l'échantillon, de l'ordre de 10 à 20 % atomique d'oxygène. Ce résultat est formellement démenti par la microdureté à cœur qui prouve que le métal ne s'est pas enrichi sensiblement en oxygène au cours de l'expérience. Cet écart provient vraisemblablement de l'usage d'un programme d'exploitation des résultats acquis à la microsonde insuffisamment adapté à notre type de problème. (Le programme utilisé était destiné à doser l'oxygène dans la zircone et non dans une solution solide Zr-O). La remarque qui précède explique pourquoi il a été impossible dans les mêmes conditions opératoires de mettre en évidence un gradient de concentration en oxygène sur l'échantillon E. Ce résultat négatif signifie que la teneur en oxygène, de l'ordre de 18 % atomique à proximité de l'interface d'après la microdureté (fig. 30), est insuffisante pour être mise en évidence.

Ces résultats incomplets corroborent cependant entièrement ceux que nous avons acquis par microdureté car ils prouvent que la concentration en oxygène à l'interface métal-oxyde n'atteint pas la limite de solubilité.

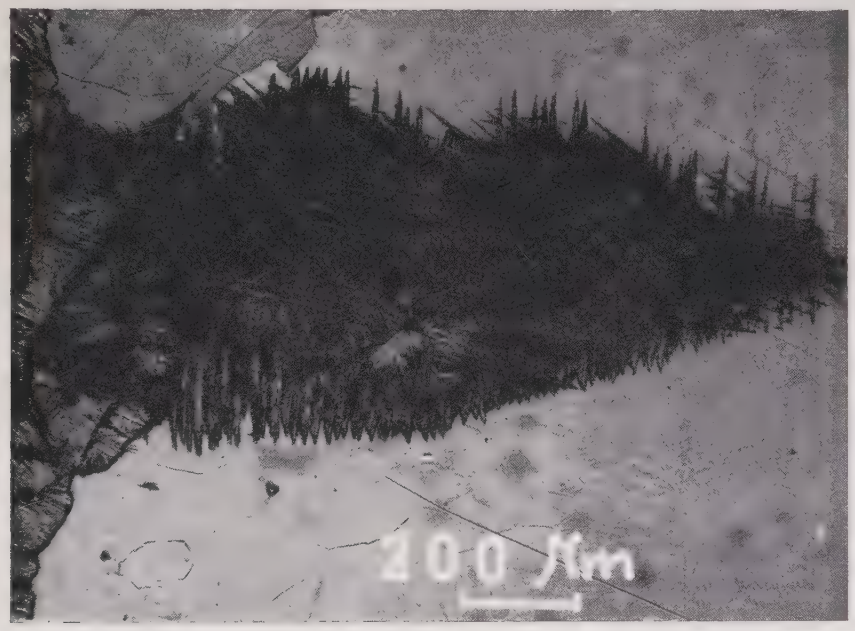


FIG. 29

Croissance orientée d'oxyde épais à la surface d'un échantillon oxydé 92 h à 800 °C sous 10^{-4} torr.

II.3. — DISCUSSION - INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

II.3.1. - Introduction

L'ensemble des résultats expérimentaux permet de distinguer deux périodes successives d'oxydation qui diffèrent par les caractéristiques morphologiques, optiques et sans doute cristallographiques et mécaniques des produits d'oxydation, *ainsi que par les cinétiques d'oxydation.*

A. - *La première période se caractérise par une cinétique d'oxydation linéaire durant laquelle le zirconium est recouvert d'un film de quelques centaines d'angstrœms de zircone transparente.*

B. - *La seconde période se manifeste par une cinétique d'oxydation pseudo-parabolique mais peut présenter deux variantes suivant la pression d'oxydation.* Chacune des variantes est caractérisée par ses produits d'oxydation :

1° Film mince d'oxyde plus quelques détails microtopographiques sous pression $\leqslant 10^{-4}$ torr.

2° Couche épaisse d'oxyde opaque gris, agrémenté éventuellement à sa surface des traces « fossiles » des germes initiaux, sous pression $\geqslant 10^{-3}$ torr.

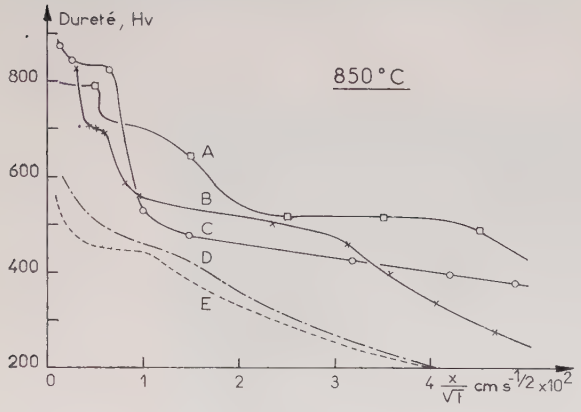


FIG. 30

Microdureté Vickers en fonction de la distance réduite à l'interface métal-oxyde d'échantillons oxydés à 850 °C (charge : 50 g).

Le processus global d'oxydation résulte toujours de la succession des deux périodes A et B, mais selon la pression la première période durera plus ou moins longtemps. Sous haute pression elle est si brève qu'elle ne peut être mise en évidence. Sous très basse pression elle peut s'étaler sur plusieurs dizaines d'heures, voire davantage.

Nous avons par ailleurs montré que *l'absence d'une couche épaisse de zircone, remplacée par un film mince d'oxyde, pouvait être associée à la non-saturation de la solution solide zirconium-oxygène à l'interface métal-oxyde et donc que l'équilibre thermodynamique à cette interface était réalisé uniquement dans le cas de l'oxydation parabolique avec une couche épaisse d'oxyde.*

Toute interprétation de l'oxydation du zirconium sous basse pression doit donc tenir compte de ces conclusions et par conséquent renoncer au moins partiellement au modèle physique habituellement adopté (voir paragraphe 1.3.1.). C'est à partir de ces considérations que nous avons tenté d'élaborer un modèle physico-mathématique original qui fasse la jonction entre la chimisorption et l'oxydation avec couche épaisse d'oxyde. Pour la commodité de l'exposé nous conserverons la division en deux périodes d'oxydation, bien qu'une telle division soit largement arbitraire comme nous le verrons.

II.3.2. - Période d'oxydation initiale à cinétique linéaire

Il est à noter tout d'abord qu'aucune théorie de l'oxydation s'appliquant au cas du zirconium ne rend compte des phénomènes observés. En effet, les théories existantes supposent en particulier[22] :

1° l'existence d'un film mince ou d'une couche d'oxyde sur un substrat métallique saturé en oxygène à l'interface métal-oxyde;

2° que l'équilibre thermodynamique est réalisé aux interfaces;

3° que le coefficient de diffusion de l'oxygène dans le zirconium est indépendant de la teneur en oxygène;

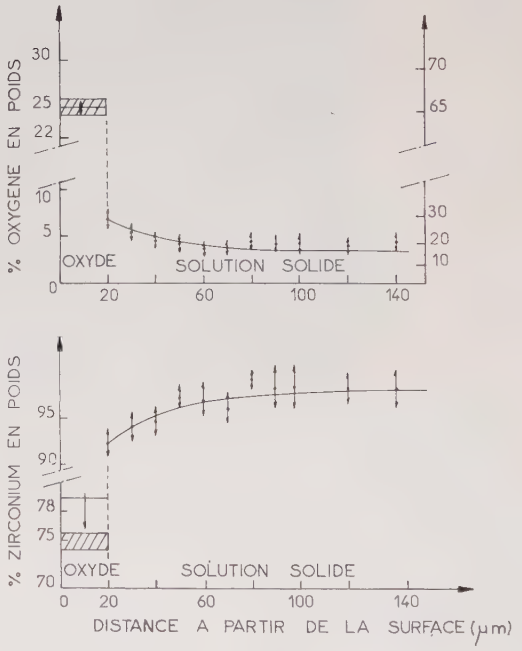


FIG. 31

Concentration en oxygène et en zirconium d'un échantillon oxydé 24 h à 850 °C sous 760 torr. Analyse réalisée à la microsonde électronique.

4° que les réactions d'interfaces sont rapides par rapport aux vitesses de diffusion de l'oxygène.

Or, d'après nos expériences, les conditions 1 et 2 ne sont pas remplies. En outre, la théorie de Cabrera et Mott, *applicable aux films d'oxyde mince formés à basse température, prévoit une cinétique parabolique ou cubique.*

Ceci nous amène donc à conclure que c'est le déséquilibre thermodynamique qui est responsable au moins partiellement de la cinétique linéaire.

II.3.2.1. - Modèle mathématique simplifié

On peut tenter de vérifier la validité de cette hypothèse en supposant en première approximation que le métal dissout une quantité d'oxygène proportionnelle au temps. Il est alors possible de calculer le profil de la concentration en oxygène en fonction de l'abscisse x à l'interface métal-gaz, en traitant ce problème de diffusion à flux constant dans un milieu semi-infini (fig. 32).

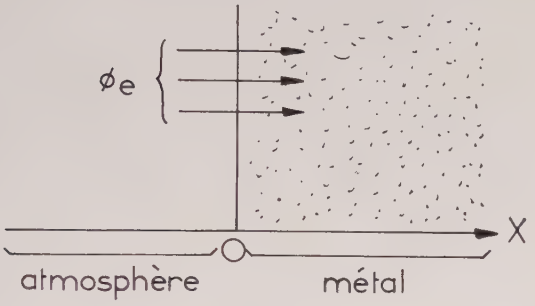


FIG. 32

Schéma explicatif des notations utilisées.

Dans ces conditions, le flux $\phi_{(x)}$ traversant une tranche d'épaisseur dx est donné par la première loi de Fick :

$$\phi_{(x)} = - D_2 \left(\frac{dc}{dx}\right)_x \qquad [8]$$

où dc/dx est le gradient de concentration à l'abscisse x et D_2 le coefficient de diffusion de l'oxygène dans le zirconium α.

En dérivant [8] par rapport au temps t et à x, on a :

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = - D_2 \left(\frac{\partial}{\partial t}\right)\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right) \qquad [9]$$

et

$$\frac{\partial \phi}{\partial x} = - D_2 \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}\right) \qquad [10]$$

La deuxième loi de Fick :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_2 \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \qquad [11]$$

introduite dans les équations [9] et [10] permet finalement d'arriver à la deuxième loi de Fick exprimée avec des flux dont l'intégration fournit la solution recherchée :

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = D_2 \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} \qquad [12]$$

Les conditions initiales sont : $\phi = 0$ pour $x = 0$ et $t = 0$

et les conditions aux limites : $\phi = \phi_e$ constant pour $x = 0$ et $t > 0$

En supposant nulle la concentration initiale en oxygène, la solution est [73, 74] :

$$C_{(x)} = \frac{\phi_e}{D^2} \int_x^{\infty} \operatorname{erf} c \frac{x}{2\sqrt{D_2 t}}\, dx \qquad [13]$$

La concentration superficielle du métal en oxygène est donnée par :

$$C_o = 2\,\phi_e \sqrt{\frac{t}{\pi D^2}} \qquad [14]$$

et la masse d'oxygène qui a diffusé dans le zirconium vaut :

$$M = m \int_{x=o}^{\infty} C(x)\, dx = m \cdot \phi_e \cdot t \qquad [15]$$

où m désigne la masse d'un atome d'oxygène.

L'équation [15] permet donc de retrouver la cinétique linéaire. Connaissant ϕ_e (équation [5]) et D_2*, l'équation [14] permet de calculer le temps à l'issue duquel C_o atteindra la concentration d'oxygène à saturation de 30 % atomique, et donc d'en déduire la durée de la cinétique linéaire.

La concordance entre les valeurs calculées, d'après l'équation [14] et observées (fig. 13) est loin d'être parfaite (fig. 33). Elle est d'autant meilleure que les flux ϕ_e sont plus faibles (c'est-à-dire que la pression d'expérience est plus basse), et que la température est plus élevée. Cependant aux pressions moyennes (10^{-3} et 10^{-2} torr) la durée des cinétiques linéaires reste largement supérieure aux durées calculées et inversement, aux très basses pressions il arrive souvent que pour un flux ϕ_e donné, la cinétique dure moins longtemps que prévu. Ceci tient à deux causes :

1° *Cette approche néglige la « consommation » d'oxygène réalisée au profit de la constitution du film d'oxyde.* Aux pressions

---

* Nous avons utilisé les valeurs du coefficient de diffusion D_2 de l'oxygène dans le zirconium α déterminées par Debuigne [17] :

$$D_2 = 4{,}44 \exp \frac{-51\,200}{RT}$$

moyennes, une fraction importante de ϕ_e est accaparée à cette fin, ce qui allonge d'autant la durée réelle de la cinétique linéaire.

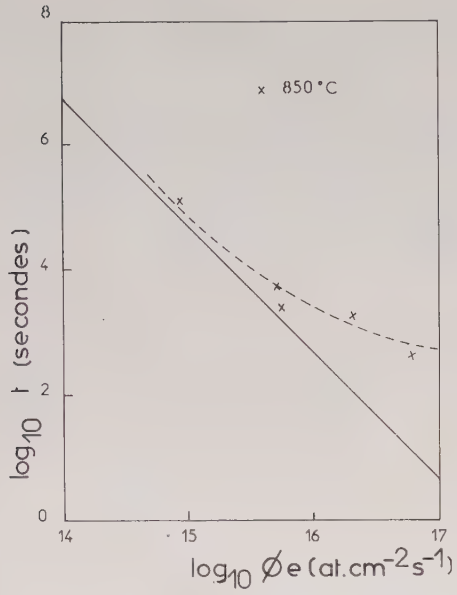


FIG. 33

Comparaison entre valeurs théoriques et expérimentales de la durée des cinétiques linéaires à 850 °C.

———— Temps calculé à partir de l'équation [14]

- - - - - - - Temps observé expérimentalement

2° Aux très basses pressions nous avons constaté (paragraphe II.1.2) que *la cinétique pouvait devenir parabolique alors que le zirconium n'était pas encore entièrement saturé superficiellement*. Cette constatation met en évidence l'imperfection du modèle et explique que sous très basse pression la cinétique linéaire puisse durer moins longtemps que prévu d'après notre hypothèse.

Cette interprétation mathématique des résultats cinétiques ne peut donc être que partielle. Par ailleurs, ce modèle ne donne aucun renseignement quant au phénomène qui limite la valeur du flux à une fraction variable ϕ_e du flux limite ϕ_1 (équation [6], paragraphe II.1.1.) (fig. 34). Le rôle du film mince d'oxyde dont on sait qu'il se forme dans les toutes premières secondes de l'expérience, n'est pas mis en évidence. Il est vraisemblable que ce sont les caractéristiques de ce film (épaisseur, structure cristalline, état de surface, énergie de chimisorption vis-à-vis de l'oxygène, etc.) qui déterminent la valeur de ϕ_e. Le modèle suivant permet de donner une interprétation qualitative du rôle de ce film.

II.3.2.2. - Influence du film d'oxyde

Si le gradient de concentration en oxygène « mobile » (c'est-à-dire en oxygène diffusant à travers le film d'oxyde) est constant on peut, à l'instant t, écrire le flux stationnaire ϕ_e à l'aide de la première équation de Fick sous la forme :

$$\phi_e = - D_1 \left(\frac{C_1 - C_2}{X_1} \right) \qquad [16]$$

ϕ_e : flux « efficace » d'oxygène qui diffuse à travers le film;

C_1 : concentration superficielle en atomes chimisorbés;

C_2 : concentration en oxygène diffusant dans le film à l'interface métal-oxyde;

X_1 : épaisseur du film d'oxyde;

D_1 : coefficient de diffusion de l'oxygène dans le zircone.

$$D_1 = f \cdot D_d + (1 - f \cdot D_r)$$

Nous justifions l'emploi de la concentration C_1 définie ci-dessus aux lieu et place de la concentration de la zircone stoechiométrique du fait de l'influence de la pression qui prouve qu'il s'agit d'un processus régulé pour partie par l'adsorption.

Un problème essentiel est alors de déterminer les valeurs de C_1 et C_2.

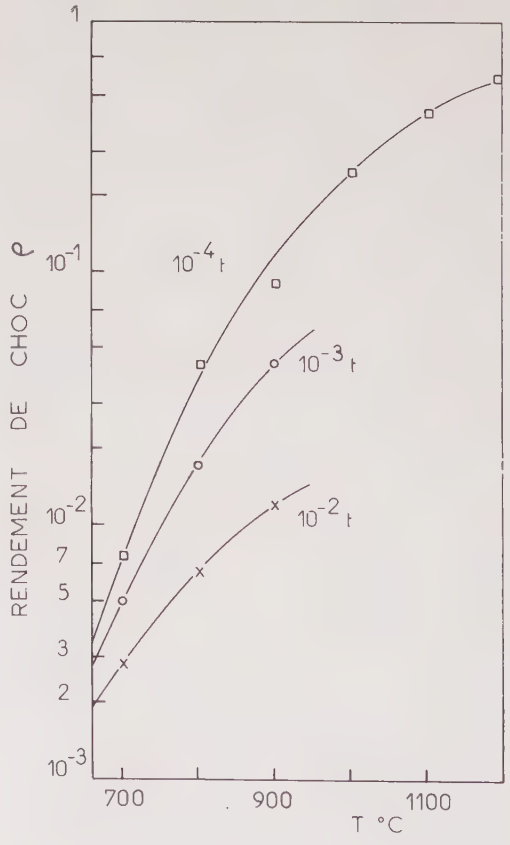


FIG. 34

Valeur du rendement de réaction $\rho = \phi_e/\phi_1$ en fonction de la pression et de la température.

CONCENTRATION A L'INTERFACE METAL-OXYDE C_2

Cox et Pemsler ont prouvé (paragraphe 1.3.1) que la quantité d'oxygène diffusant par l'intermédiaire des lacunes anioniques de la zircone est négligeable vis-à-vis de celle qui diffuse via les courts-circuits de diffusion ($f \# 1$) ; tout au moins en ce qui concerne les couches d'oxyde qui se développent à la surface d'échantillons de zirconium oxydés thermiquement. Par conséquent, la concentration C_2 à considérer n'est pas celle de la zircone sous-stoechiométrique au contact du métal, mais celle de l'oxygène « mobile » qui diffuse par l'intermédiaire des courts-circuits. Au contact du métal non saturé en oxygène, on peut supposer que C_2 est nul ou tout au moins très petit par rapport à C_1 lorsque $f \# 1$.

CONCENTRATION SUPERFICIELLE C_1 (fig. 35)

Un raisonnement analogue, ainsi que l'influence de la pression conduisent à penser que la concentration superficielle à considérer est la concentration en atomes adsorbés. Sa valeur

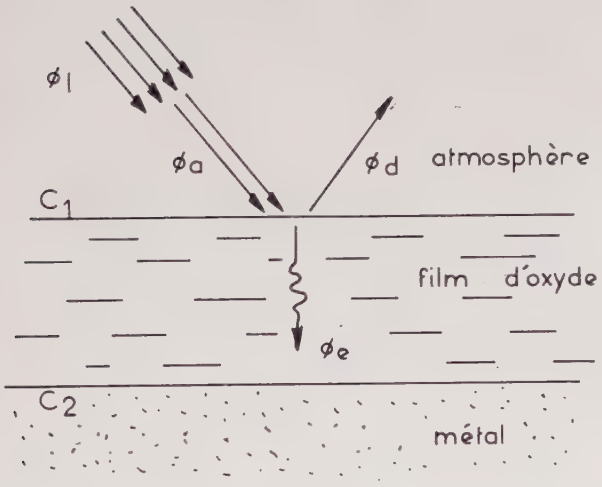


FIG. 35

Schéma explicatif des notations utilisées.

résulte de l'équilibre qui s'établit à chaque instant entre le flux adsorbé (ϕ_a), le flux désorbé (ϕ_d) et le flux « efficace » qui diffuse à travers l'oxyde (ϕ_e) (fig. 35) :

$$\phi_a = \phi_d + \phi_e$$

Cet équilibre détermine le taux de recouvrement Θ de la couche d'oxyde en atomes d'oxygène qui ne peuvent être que chimisorbés compte tenu du domaine de température étudié ($O<\Theta<1$) :

$$\Theta = \frac{N}{N_o}$$

N_o : nombre d'atomes d'oxygène chimisorbés par unité de surface d'une monocouche saturée.

N : nombre d'atomes d'oxygène chimisorbés par unité de surface dans les conditions réelles d'expérience.

Il vient :

$$C_1 = \text{constante} \cdot \Theta N_o$$

L'équation [16] peut donc s'écrire :

$$\phi_o = \text{constante} \frac{\Theta}{X_1} \qquad [16']$$

Expérimentalement, on observe que X_1 continue de croître durant la période de cinétique linéaire (très lentement quand l'oxydation a lieu en phase α). Si Θ restait constant, ϕ_e devrait diminuer dans des proportions sensibles à nos moyens d'investigations, ce qui n'est pas le cas. Il faut donc que Θ augmente dans des proportions voisines de X_1. Deux constatations permettent d'étayer cette hypothèse :

1° Le rendement de réaction défini par $\rho = \phi_e / \phi_i$ tend rapidement vers l'unité sous basse pression et haute température (fig. 34). Ceci signifie que la désorption est pratiquement nulle et donc que Θ est extrêmement petit. Θ, dans ces conditions, est vraisemblablement très sensible à toute modification des valeurs des 3 flux qui déterminent sa valeur.

2° L'examen des ordres de grandeur des flux incriminés est également en faveur de cette hypothèse. Ainsi, à 800 °C et sous 10^{-5} torr, par exemple :

$$\phi_{o_2} \# 10^{15} \text{ atomes} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

et :

$$N_o \approx 10^{14} \text{ atomes} \cdot \text{cm}^{-2}$$

Si X_1 augmente, ne fut-ce que de 1 %, l'équation [16'] laisse prévoir une diminution de 1 % de la valeur de ϕ_e dans la mesure où Θ reste inchangé, soit la « libération » de 10^{13} atomes $\cdot$ cm^{-2} $\cdot$ s^{-1}, ou de quoi constituer une monocouche complète en 10 s. On peut supposer qu'un tel apport contribue à déplacer l'équilibre superficiel dans le sens d'un recouvrement supérieur de la surface, d'où un accroissement de Θ et de la concentration C_1 compensant presque entièrement l'augmentation de X_1.

II.3.2.3. - Conclusions

En l'absence de toute information sur l'influence éventuelle de ϕ_o sur la modification des équilibres superficiels d'atomes chimisorbés, il nous est impossible de préciser ce modèle. Il

faut cependant remarquer que *l'existence d'une cinétique d'oxydation pseudo-linéaire dépend,* d'après ce modèle, *de la satisfaction simultanée de deux conditions.*

Il est nécessaire que :

1° *L'équilibre thermodynamique à l'interface métal-oxyde ne soit pas réalisé.*

2° *Le taux de recouvrement* Θ *soit très inférieur à 1* (saturation) ou plus généralement inférieur au taux (Θ_0) qui résulterait de l'équilibre d'adsorption chimique si ϕ_e tendait à être nul.

L'importance de la première condition est amplement démontrée par les résultats expérimentaux. Elle constitue la condition d'existence des films minces de zircone indissociables de l'existence de la cinétique linéaire.

La deuxième condition trouve son origine dans le modèle proposé au paragraphe précédent et indirectement dans l'existence de cinétiques paraboliques associées, dans certains cas, à une couche mince d'oxyde et à une non-saturation du métal en oxygène (*paragraphe II.2.2*). Ce résultat prouve que si la première condition est nécessaire, elle n'est cependant pas suffisante. Il est donc nécessaire, dans le cadre de notre modèle, d'envisager une valeur de Θ nettement inférieure à celle (Θ_0) qui résulterait d'un équilibre chimisorbé, dans les mêmes conditions de température et de pression, sans diffusion ($\phi_e = 0$). Cette condition est indispensable pour expliquer la proportionnalité supposée entre l'accroissement d'épaisseur du film de zircone X_1 et le taux de recouvrement Θ.

Par conséquent, si l'une ou l'autre des deux conditions précédentes n'est pas satisfaite la cinétique cessera d'être linéaire.

II.3.3. - **Période d'oxydation à cinétique pseudo-parabolique**

Les résultats expérimentaux nous ont amené à distinguer deux variantes dont les domaines d'application sont déterminés par les caractéristiques cinétiques (paragraphe II.1), morphologique (paragraphe II.2.2.1.) et analytique (paragraphe II.2.2.2). L'interprétation à en donner est évidemment différente suivant les cas.

II.3.3.1. - Cinétique parabolique avec couche épaisse d'oxyde

Nous avons signalé que durant cette phase de l'oxydation observée aux pressions moyennes ($P \geqslant 10^{-3}$ torr), le mécanisme d'oxydation différait peu de celui observé à pression atmosphérique. Son application est simplement retardée d'un laps de temps égal à la durée de l'oxydation linéaire et légèrement perturbée compte tenu des conditions expérimentales. Nous nous contenterons d'en rappeler brièvement le principe. Dès la fin de la période d'oxydation linéaire, se forme à la surface du métal une couche épaisse d'oxyde (épaisseur $> 1\ \mu m$) par suite de la saturation du zirconium en oxygène. Cette couche épaisse régit la diffusion de l'oxygène par l'intermédiaire des courts-circuits de diffusion et accessoirement des lacunes anioniques [28]. La pression n'exerce plus qu'une influence tout à fait secondaire du fait, dans notre hypothèse, d'une saturation superficielle en oxygène adsorbé ($\Theta \approx 1$).

On sait que le traitement mathématique d'un tel problème prévoit une cinétique parabolique assez bien vérifiée dans la pratique [17, 17 bis].

— si $T < 860$ °C

$$\Delta_m = (K_1 \sqrt{D_1} + K_2 \sqrt{D_2}) \cdot \sqrt{t}$$

· si $T > 860$ °C

$$\Delta_m = (K_1 \sqrt{D_1} + K_2 \sqrt{D_2} + K_3 \sqrt{D_3}) \sqrt{t}$$

où K_1, K_2, K_3 sont constantes, D_1, D_2, D_3 les coefficients de diffusion de l'oxygène dans la zircone, le zirconium α et le zirconium β, et où t désigne le temps.

Le changement de cinétique linéaire $\rightarrow$ parabolique semble le fait de la saturation rapide du métal qui provoque la formation précoce d'une couche épaisse d'oxyde. Il se produit d'autant plus rapidement que la pression est élevée. La période de transition linéaire-parabolique s'accompagne de la multiplication des germes épais de zircone qui finissent par recouvrir la totalité de la surface.

II.3.3.2. - Cinétique parabolique avec film mince d'oxyde

Il a été signalé que l'existence de cette cinétique n'impliquait pas la saturation préalable du métal en oxygène à l'interface métal-oxyde (paragraphe II.2.2.2). Nous attribuons cette modification du régime cinétique d'oxydation au fait que le taux de recouvrement Θ devient progressivement une fraction croissante non négligeable de Θ_0 tel qu'il est défini au paragraphe II.3.2.3. Dans cette hypothèse la quasi-proportioanalité entre X_1 et Θ ne peut plus être respectée et la cinétique cesse peu à peu d'être linéaire. Ce mécanisme peut expliquer la durée de la cinétique de transition linéaire-parabolique. Cette transition extrêmement longue peut s'étaler sur plusieurs dizaines d'heures (10^{-5} torr - 850 °C), elle a parfois induit en erreur certains cher-

cheurs en laissant croire qu'il s'agissait d'un régime stationnaire intermédiaire. Il est, à notre avis, vain de préciser la cinétique durant cette période à l'aide de relations du type $\Delta m^n = \mathbb{K} t$ où n peut prendre de nombreuses valeurs comprises entre 1 et 2. A l'issue de cette transition, le régime devient franchement parabolique. En l'absence de données relatives à la loi de partition de l'oxygène entre le film d'oxyde et le zirconium sous-jacent, d'une part, et du fait que la concentration en oxygène dans le métal n'est pas constante, d'autre part (équation [14], paragraphe II.3.2.1.), la résolution mathématique du problème s'avère impossible.

II.4. — CONCLUSIONS

L'oxydation du zirconium sous basse pression est une technique qui nous a permis d'apporter une réponse à certaines « anomalies » accompagnant les débuts d'oxydation et de préciser les mécanismes de l'oxydation.

Du point de vue cinétique il est à noter que la cinétique parabolique habituellement observée lors d'oxydation à pression atmosphérique est toujours précédée d'une période à cinétique linéaire.

Durant cette première période, la vitesse d'oxydation est essentiellement limitée par l'équilibre chimisorbé superficiel contrairement à ce qui se passe durant la période sous pression moyenne où, compte tenu de la saturation superficielle en oxygène chimisorbé(c'est la croissance de la couche d'oxyde qui détermine la vitesse d'oxydation.

La saturation plus ou moins complète de la surface de la zircone en oxygène chimisorbé à l'interface oxyde-gaz explique l'influence de la pression, négligeable lorsque la cinétique parabolique est atteinte sous pression moyenne, très importante, même en régime d'oxydation parabolique, sous très basse pression. Ce dernier résultat implique en particulier que le taux de recouvrement limite Θ_0 reste très inférieur à 1. Il est donc probable que même pour des expériences d'oxydation de très longue durée qui permettraient la formation d'une couche d'oxyde relativement épaisse sous basse pression, l'influence de la pression resterait importante.

CHAPITRE III

Oxydation de l'alliage Titane-Zirconium equiatomique sous pression réduite d'oxygène

L'alliage Ti-Zr équiatomique est surtout connu pour son oxydabilité remarquable qui le fait employer comme « getter » vis-à-vis de l'oxygène et de l'azote. A cet usage, on l'utilise sous forme de tournure métallique de manière à augmenter au maximum la surface massique. Ce sont les raisons de cette oxydabilité accrue par rapport aux éléments d'alliages et le mécanisme d'oxydation qu'il nous a paru intéressant de mettre en évidence.

L'oxydation sous pression réduite d'oxygène se révèle être une méthode de choix pour l'étude cet alliage, car même à l'état massif il brûle par combustion lente en émettant une lumière blanche très vive dès qu'il est chauffé à 650 °C à l'air.

III.1. — ÉTUDE CINÉTIQUE DE L'OXYDATION SOUS BASSE PRESSION

III.1.1. - Cinétiques isobares et isothermes

Les figures 36 et 37 rassemblent les résultats des cinétiques d'oxydation. L'exploitation minutieuse de tel ou tel enregistrement thermogravimétrique pourrait laisser croire à l'existence d'une cinétique complexe difficile à traiter mathématiquement dans sa totalité.

Une étude statistique de l'ensemble de nos résultats prouve que, sauf brève perturbation attribuable vraisemblablement à la formation temporaire d'une couche d'oxyde à caractère partiellement protecteur, les cinétiques d'oxydation sont toujours très proches de la linéarité. Le tableau XII rassemble les valeurs de l'exposant n de l'équation cinétique [1] (paragraphe II.1.1). On peut remarquer que n

est la plupart du temps légèrement inférieur à l'unité (valeur moyenne 0,964), ce qui traduirait une augmentation de la vitesse d'oxydation en fonction du temps. L'écart par rapport à l'unité (inférieur à 4 % en moyenne) est cependant suffisamment faible pour que l'on puisse considérer en première approximation une cinétique linéaire.

TABLEAU XII

Valeurs de l'exposant n en fonction de la température et de la pression d'oxygène

PRESSION (torr) / TEMPÉRATURE °C	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}
600	1	1	1,4	0,97
700	1,03	0,97	0,95	0,97
800	0,98	0,91	0,93	0,88
900	1,06	0,93	0,93	0,95
1 000	0,97	0,84	0,98	0,97
1 100	0,99	0,98	0,98	0,93
1 200	1		0,98	1

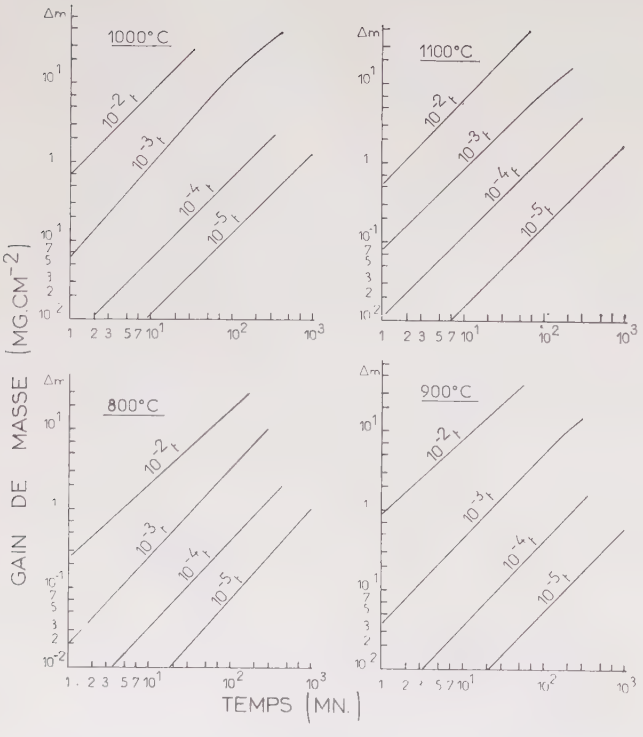


FIG. 36

Cinétiques d'oxydation isotherme à 800, 900, 1 000 et 1 100 °C (coordonnées logarithmiques).

En reprenant la terminologie adoptée au paragraphe II.1.1, on peut donc écrire :

$$\phi = \phi_e \cdot t \qquad [3]$$

Les valeurs du flux efficace ϕ_e en fonction des conditions expérimentales sont rassemblées dans le tableau XIII et reportées sur la figure 38.

III.1.2. - Influence de la température

La figure 37 permet d'apprécier l'influence de la température. ϕ_e augmente avec la température suivant une fonction d'Arrhénius :

$$\phi_e = \phi_o \exp -\frac{Q}{RT} \qquad [4]$$

Cette relation est respectée sous la réserve déjà faite au chapitre II que $\phi_e / \phi_1 < 10^{-1}$. Ceci explique que nous n'ayons pu la vérifier pour la série d'expériences menées sous 10^{-5} torr. Quant à la pression maximum d'application de l'équation [4], elle est supérieure à 10^{-2} torr. Le tableau XIV rassemble les valeurs de ϕ_o et Q calculées en régime isobare, par la méthode des moindres carrés, à partir des données du tableau XIII et de la figure 38.

TABLEAU XIII

Valeurs du flux efficace ϕ_e en fonction de la température et de la pression

Température °C \ Pression (torr)	10^{-2}	10^{-3}	10^{-5}	10^{-5}
600	$2{,}8 \cdot 10^{16}$	$5{,}5 \cdot 10^{14}$		$7{,}6 \cdot 10^{14}$
700	$5{,}0 \cdot 10^{16}$	$1{,}0 \cdot 10^{16}$	$5{,}9 \cdot 10^{14}$	$7{,}2 \cdot 10^{14}$
800	$1{,}1 \cdot 10^{17}$	$2{,}1 \cdot 10^{16}$	$1{,}7 \cdot 10^{15}$	$4{,}4 \cdot 10^{14}$
900	$5{,}6 \cdot 10^{17}$	$3{,}3 \cdot 10^{16}$	$2{,}5 \cdot 10^{15}$	$3{,}1 \cdot 10^{14}$
1 000	$5{,}6 \cdot 10^{17}$	$8{,}8 \cdot 10^{16}$	$4{,}0 \cdot 10^{15}$	$7{,}6 \cdot 10^{14}$
1 100	$4{,}9 \cdot 10^{17}$	$5{,}4 \cdot 10^{16}$	$7.7 \cdot 10^{15}$	$9{,}6 \cdot 10^{14}$
1 200	$1{,}2 \cdot 10^{18}$		$7{,}7 \cdot 10^{15}$	$3{,}9 \cdot 10^{15}$

TABLEAU XIV

Pression (torr)	Q K.cal.mole^{-1}	ϕ_o at. cm^{-2} . s^{-1}
10^{-2}	8,1	$2{,}75 \cdot 10^{20}$
10^{-3}	6,9	$1{,}26 \cdot 10^{19}$
10^{-4}	7,6	$1{,}58 \cdot 10^{18}$

III.1.3. - Influence de la pression

L'influence de la pression est mise en évidence à l'aide de la figure 36, ainsi que du tableau XIV. On trouve finalement que dans l'intervalle 10^{-2} torr-10^{-4} torr :

$$\phi_{o(\text{at. cm}^{-2}\,.\,\text{s}^{-1})} = 4{,}6 \cdot 10^{22} \cdot P^{1,12}$$

et $$Q_{(\text{cal. mole}^{-1})} = 250 \log_{10} P + 8\,280$$

où P est la pression exprimée en torr. Les résultats partiels regroupés permettent d'exprimer ϕ_e en fonction de la pression P et de la température absolue T :

$$\phi_e = 4{,}6 \cdot 10^{22}\ P^{1,12} \exp\left(-\frac{250 \log 10\ P + 8\,280}{R\,T}\right) \qquad [17]$$

Il est à noter l'influence très faible de la pression sur la chaleur d'activation, ainsi que la quasi-proportionnalité entre ϕ_o et P. Compte tenu de ces remarques il est possible d'écrire une équation simplifiée qui approche, à quelques pour cents près, les valeurs de ϕ_e obtenues à partir de [17] dans l'intervalle 10^{-2} torr - 10^{-4} torr :

$$\phi_e = 4{,}6 \cdot 10^{22}\ P \exp -\frac{7\,530}{R\,T} \qquad [18]$$

(la valeur de la chaleur d'activation est la moyenne des trois chaleurs d'activation du tableau XIV).

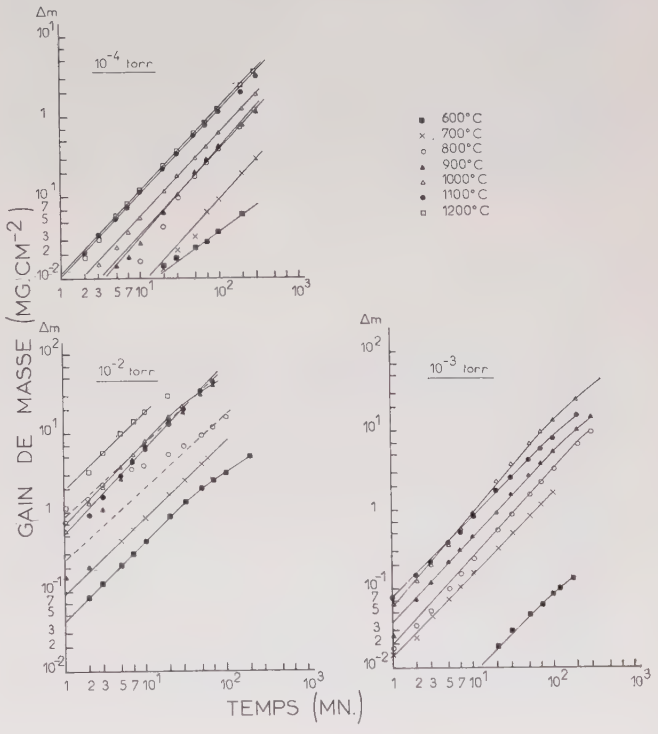


FIG. 37

Cinétiques d'oxydation en régime isobare à 10^{-2}, 10^{-3} et 10^{-4} torr (coordonnées logarithmiques).

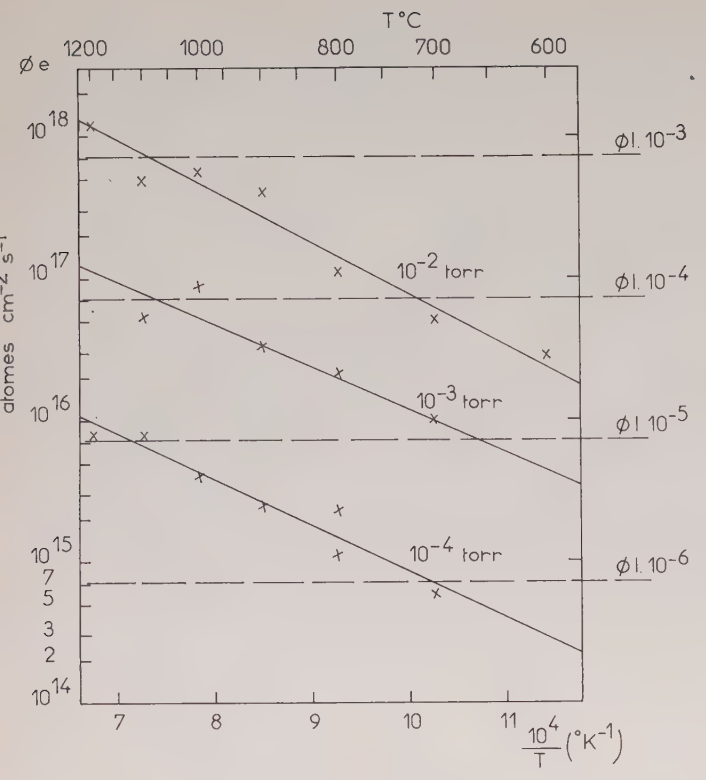


FIG. 38

Flux efficace ϕ_e et flux limite ϕ_l en fonction de la température T et de la pression P.

III.2. — ÉTUDE DES ÉCHANTILLONS OXYDÉS

III.2.1. - Etude micrographique de la surface oxydée

L'examen micrographique des échantillons révèle une grande variété d'aspects qu'illustrent les macrographies de la figure 39. *Durant les premières minutes d'oxydation sous pression moyenne (10⁻² à 10⁻³ torr)* la surface métallique reste vierge d'oxyde. Elle se recouvre ensuite rapidement d'une couche d'oxyde (s) dont la composition et les caractéristiques physiques et mécaniques varient grandement en fonction de la température :

— entre 500 et 700 °C, la couche est essentiellement de couleur blanchâtre et d'une consistance pulvérulente (fig. 39, 500 °C) ou feuilletée (fig. 39, 700 °C), très peu adhérente. Ce phénomène complique les enregistrements thermogravimétriques du fait des pertes de masse discontinues de l'échantillon;

— à partir de 800 °C, les oxydes forment une couche grise, très dure et extrêmement fragile, formée à 800 et 900 °C d'îlots distants les uns des autres (fig. 39, 800 et 900 °C). La couche devient continue dès 1 000 °C. Elle est cependant très fragile et perd toute ductilité à froid, ce qui entraîne lors du refroidissement, en fin d'expérience, sa fissuration ou même son éclatement en morceaux violemment projetés.

Sous basse pression (10^{-4} à 10^{-5} torr), l'oxydation peut se prolonger pendant très longtemps sans qu'il y ait trace de film d'oxyde. A 1 000 °C, sous 10^{-4} torr par exemple, ce n'est qu'après 300 minutes que la formation d'oxyde (s) se manifeste sous forme d'un film mince jaune. Sous 10^{-5} torr à la même température on ne détecte aucune trace d'oxyde après 67 heures d'oxydation. Par contre, sous ces pressions le phénomène de striation est mis en évidence avec une ampleur particulière dès que l'échantillon est suffisamment chargé en oxygène et que la température dépasse 900 °C (fig. 42).

On peut donc conclure de ces observations que la couche (s) ne se développe qu'à partir du moment où l'alliage est saturé en oxygène à l'interface métal-atmosphère. Ceci constitue une différence fondamentale avec le zirconium où un film d'oxyde détectable à nos moyens d'investigation se formait dès le début des expériences.

III.2.2. - Identification des produits d'oxydation

III.2.2.1. - Couche d'oxyde

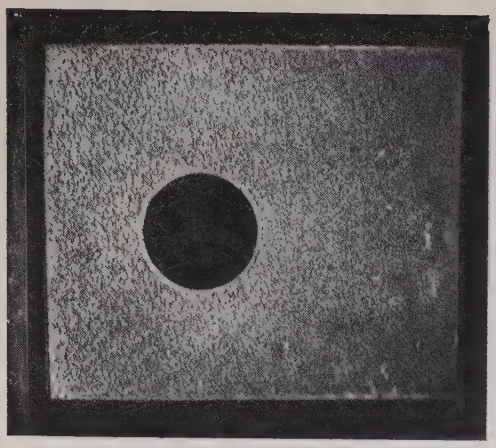
L'oxydation des alliages Ti-Zr se caractérise par la multiplicité des produits d'oxydation susceptible de se former. En effet, à partir de 900 °C, il peut exister jusqu'à 5 ou 6 oxydes différents dans la couche d'oxydes. En outre plusieurs raies de diffraction X n'ont pu être identifiées et la confusion des diagrammes n'autorise aucune indexation d'un composé inconnu ou imprévu. Le tableau XV rassemble nos observations :

— jusqu'à 700 à 800 °C, la couche d'oxyde est uniquement constituée de l'oxyde mixte $TiZrO_4$;

— au delà de 1 000 °C on ne détecte plus de $TiZrO_4$, mais essentiellement un mélange de zircone (quadratique et monoclinique), d'oxydes de titane (rutile et TiO) et de phase $\omega_{(o)}$.

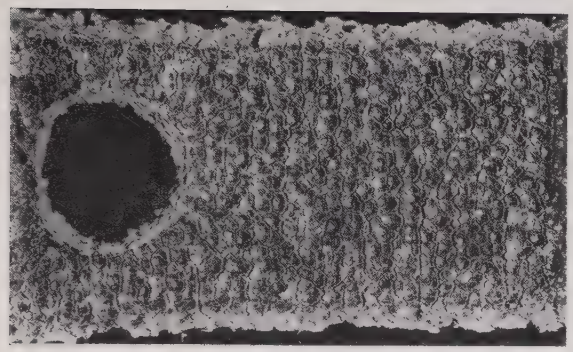
La composition de la couche d'oxyde (s) et son évolution en fonction de la température appellent quelques commentaires :

1° Les proportions des différents oxydes cristallisés sont indiquées sur le tableau XV pour certaines températures. Elles ne représentent que des estimations subjectives obtenues à partir de l'intensité des raies de diffraction X et ne figurent qu'à titre indicatif.

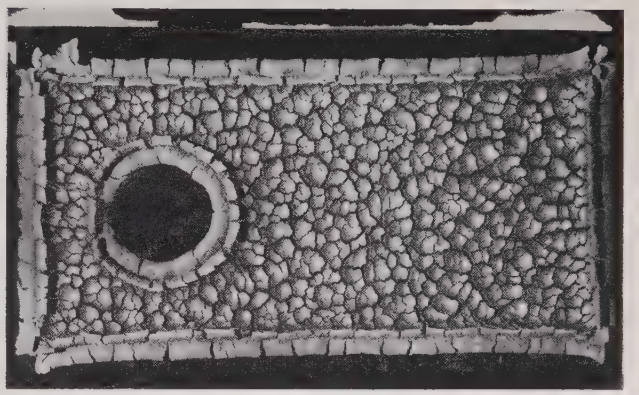


500 °C

700 °C

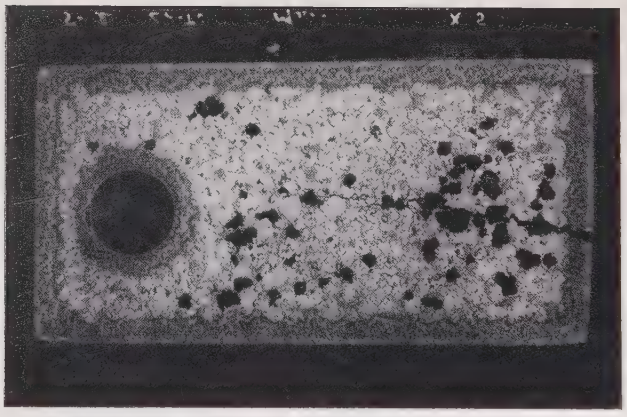


800 °C



900 °C

1 000 °C



1 200 °C

FIG. 39

Macrographies d'éprouvettes Ti-Zr oxydées 60 mn sous $5 . 10^{-3}$ torr.

500 °C surface couverte d'une poudre blanche .....
700 °C couche oxydée feuilletée, blanchâtre (détail figure 40) ..... } $TiZrO_4$

800 °C oxydes gris, compacts, en îlots et arêtes blanchâtres pulvérulentes.

900 °C oxydes gris, compacts, en îlot (détail fig. 41).

1 000 °C couche d'oxydes gris, compacte, partiellement éclatée, découvrant la surface métallique.

1 200 °C masse de la couche oxydée grise et compacte, fissurée au refroidissement, recouverte d'une pellicule blanche très peu adhérente de rutile.

2° L'oxyde mixte $TiZrO_4$ est isomorphe de $HfTiO_4$. Ces oxydes ont fait l'objet au C.E.C.M. d'une étude approfondie de la part de Mme Kahn, qui a déterminé la structure de $HfTiO_4$, orthorhombique du type PbO_2 α (groupe d'espace $P\,b\,c\,n$) [75]. C'est un composé assez peu stable qui se décompose irréversiblement en zircone et rutile dès 1 200 °C. C'est vraisemblablement cette instabilité qui explique sa disparition progressive dès 800 °C au profit d'oxydes plus stables. L'oxyde $TiZrO_4$ obtenu par oxydation de l'alliage équiatomique TiZr se présente sous forme d'un composé mal cristallisé comme en témoigne son diagramme de diffraction X (fig. 43).

Les paramètres de la maille élémentaire déterminés sur de l'oxyde formé à 700 °C, sous $5 \cdot 10^{-3}$ torr sont :

$a = 4{,}83$ Å $\quad b = 5{,}52$ Å $\quad c = 5{,}05$ Å

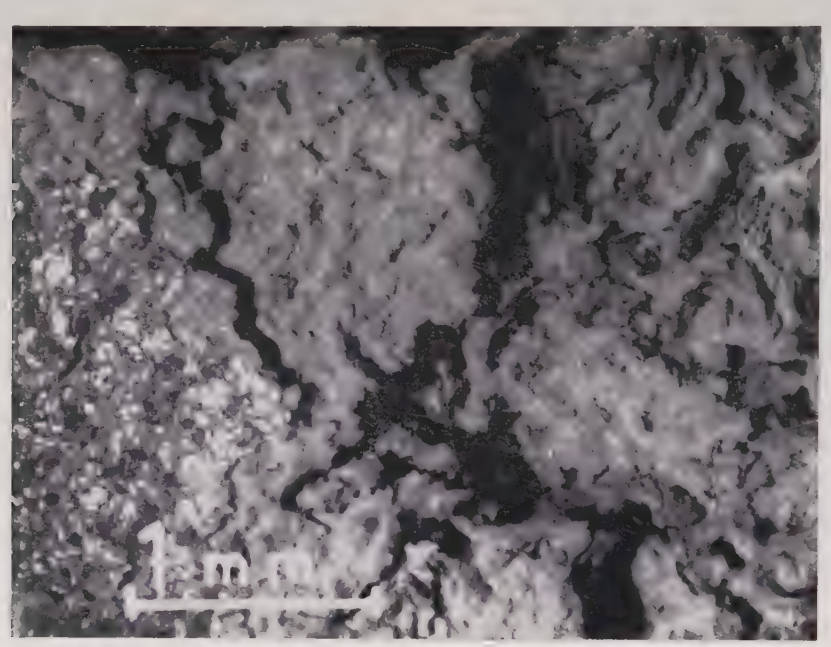


Fig. 40

Détail de la figure 37, 700 °C.

Fig. 41

Détail de la figure 37, 800 °C.

La présence de $TiZrO_4$ est à relier à la qualité de la couche oxydée (paragraphe III.2.1). Cette dernière possède une cohésion d'autant plus grande que la proportion de $TiZrO_4$ est faible et la structure « en îlots » disparaît en même temps que les dernières traces d'oxyde mixte.

rutile TiO_2 ou de la phase de haute température c.f.c. du monoxyde TiO. Or, la composition de l'alliage laisse supposer la présence de quantités égales des deux catégories d'oxydes. Il est probable qu'une fraction du rutile formé en cours d'oxydation se dissout dans la zircone et stabilise de ce fait la phase qua-

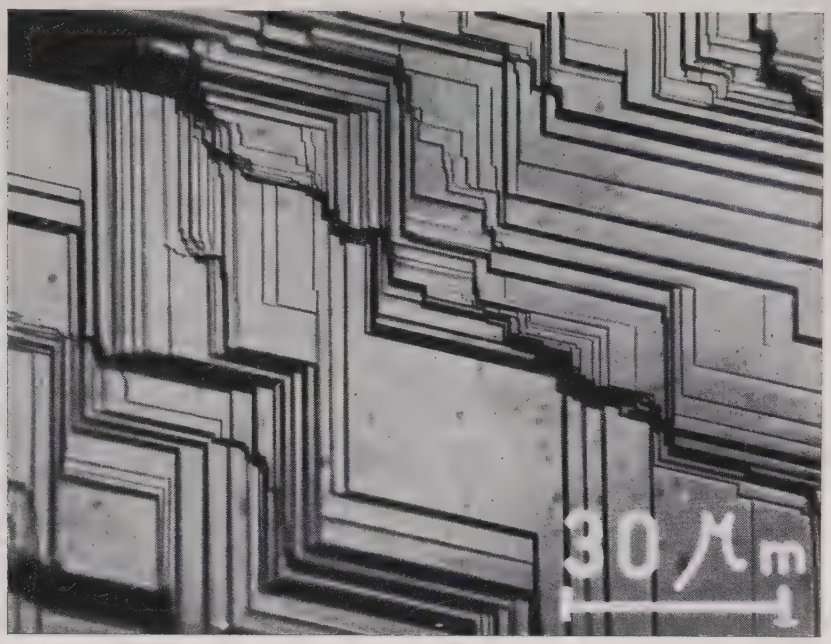


FIG. 42

Striation à la surface d'un échantillon Ti-Zr oxydé 67 h à 1 000 °C sous 10^{-5} torr.

3° *Entre 800 et 1 100 °C, les échantillons oxydés présentent une proportion de zircone quadratique, ordinairement instable, extrêmement importante.* Parallèlement, l'examen *des intensités des raies de diffraction X ne permet pas de conclure à la présence de quantités d'oxydes de titane en rapport avec la composition de l'alliage,* que ce soit sous forme de

dratique, comme l'a montré Stöcker [76] sur des solutions solides ZrO_2-TiO_2. Les paramètres de la zircone quadratique (a = 5,01 Å; c = 5,23 Å), déterminés sur un produit mal cristallisé et un diagramme X chargé de plusieurs oxydes, sont d'une précision médiocre et ne permettent pas de confirmer cette hypothèse. Cependant le rapport c/a = 1,04, su-

FIG. 43

Diagrammes de diffraction X de $TiZrO_4$ (anticathode Cu)

a) Couche d'oxyde d'une éprouvette Ti-Za oxydée à à 700 °C sous $5 . 10^{-3}$ torr;

b) $TiZrO_4$ témoin (origine : Harari Kahn [75]).

périeur à celui de la zircone quadratique pure (1,016), évolue dans le sens attendu à la suite d'une dissolution importante de rutile [76].

La dissolution de rutile dans la zircone (15 mole % au maximum), ne permet cependant pas d'expliquer en totalité la faible intensité des raies de diffraction imputable aux oxydes TiO et TiO_2. *Il faut donc admettre soit que le zirconium subit une oxydation préférentielle, soit que les oxydes de titane ne sont que partiellement cristallisés* quand ils sont intimement mélangés à la zircone. Nous pensons que la seconde hypothèse est la bonne car, d'une part, ce phénomène (« disparition du rutile ») a déjà été observé lors de la dé-

l'état libre, uniquement localisé à la surface de l'oxyde. Seul subsiste au sein de l'oxyde, un peu de TiO libre mélangé aux zircones monoclinique et quadratique.

5° La présence de traces de la phase métallique $\omega_{(o)}$ dont nous rappellerons les caractéristiques au chapitre IV est due à l'arrachement de particules métalliques par suite de la fragilisation de l'alliage (paragraphe III.2.3.1).

III.2.2.2. - Solution solide métallique

L'alliage TiZr dissout l'oxygène en grande quantité. La limite de solubilité se situe,

FIG. 44 × 1 450

Ti-Zr trempé à l'huile depuis 1 100 °C. Structuré martensitique de la phase α hexagonale compacte. Immersion, lumière polarisée.

composition de $TiZrO_4$ [75] et, d'autre part, les profils de concentration déterminés à la microsonde électronique (paragraphe III.2.4), ne montrent aucune variation relative de concentration entre les deux métaux dans l'oxyde ou dans la solution solide. On peut, en outre, rappeler qu'il se forme uniquement à température inférieure à 800 °C, le composé défini $TiZrO_4$.

4° La couche d'oxydes des échantillons oxydés à 1 200 °C est recouverte d'une pellicule très fine de rutile blanchâtre. Elle est fragmentée suivant le contour des grains β stabilisés (chapitre IV) dont les limites initiales sont conservées par l'oxyde (fig. 39, 1 200 °C). Ce rutile est parfaitement recristallisé et est, à

comme pour les deux métaux de base, à environ 30 % atomique (paragraphe IV.2.2). Cependant, contrairement au titane et au zirconium où la dissolution d'oxygène ne modifie pas la structure cristallographique α, stable à basse température, l'alliage Ti-Zr adopte une nouvelle structure hexagonale : $\omega_{(o)}$, dès que la teneur en oxygène dépasse une limite inférieure à 10 % atomique. Cette caractéristique est mise en évidence par des quantités croissantes de phase $\omega_{(o)}$ dans la zone métallique des éprouvettes oxydées quand la température du traitement augmente (tableau XV). Nous reviendrons en détail sur ce problème au cours du chapitre IV. La structure cristallographique α ou $\omega_{(o)}$ peut être clairement mise en évidence micrographiquement.

Ainsi la figure 44 illustre la structure martensitique associée à la transformation $\beta \rightarrow \alpha'$ de l'alliage Ti-Zr. La structure granulaire de la figure 45 est liée à l'existence de la phase $\omega_{(o)}$.

Dans le premier cas, la teneur en oxygène est inférieure à 1 %, alors qu'à 1 200 °C la diffusion de l'oxygène est tellement importante qu'après 60 minutes de traitement la totalité de l'éprouvette épaisse de 3 mm est transformée au refroidissement en phase $\omega_{(o)}$. Il est à noter que la teneur élevée en oxygène est favorable au développement de gros cristaux de phase $\omega_{(o)}$ à proximité de l'interface métal-oxyde.

FIG. 45

Coupe métallographique d'un échantillon Ti-Zr oxydé 60 mn à 1 200 °C sous $5 . 10^{-3}$ torr. Structure granulaire de la phase $\omega_{(o)}$ (l'oxyde s'est séparé du substrat métallique au refroidissement et n'est pas visible sur la micrographie).

III.2.3. - Influence de l'oxygène sur les caractéristiques mécaniques de la solution solide Ti-Zr-O

Nous n'avons pas entrepris l'étude systématique de l'influence de l'oxygène sur les propriétés mécaniques de l'alliage Ti-Zr : les quelques observations réalisées dans ce sens au cours de ce travail prouvent cependant qu'elle est identique dans ses grandes lignes à celle de l'oxygène sur le zirconium et le titane.

La figure 46 schématise l'effet durcissant de l'oxygène. La courbe de microdureté Vickers en fonction de la teneur en oxygène commence à 280 kg . mm^{-2} car la dureté de l'alliage Ti-Zr de base est supérieure à celle des métaux purs (environ 110 kg . mm^{-2}) et atteint environ 1 000 kg . mm^{-2} pour 25 % atomique d'oxygène, ceci, que la solution solide homogène à partir de laquelle ces mesures ont été effectuées soit, trempée ou recuite.

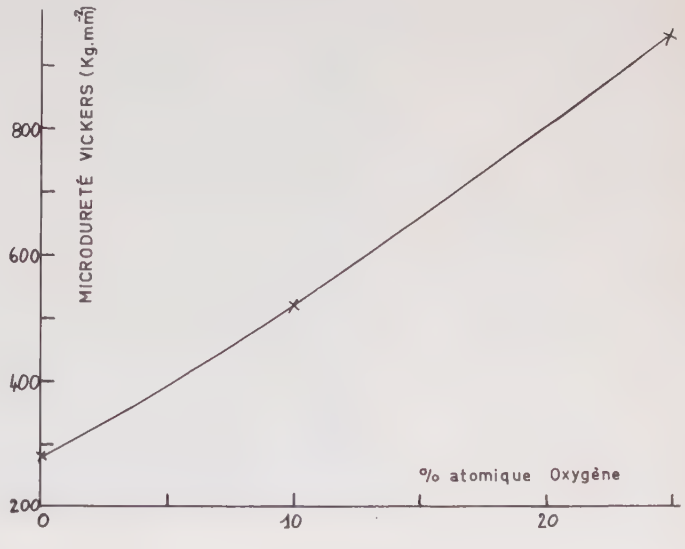


FIG. 46

Influence de la teneur en oxygène sur la microdureté Vickers de Ti-Zr (charge : 50 g).

La fragilisation due à l'oxygène est extrêmement marquée : elle est parfaitement illustrée par les faciès de rupture conchoïdale, comportant des ondes concentriques et des stries d'aspect caractéristique en « baïonnettes », observées à la surface métallique d'échantillons dont la couche oxydée a éclaté lors du refroidissement (fig. 47 et 48).

En outre, la zone métallique proche de l'interface métal-oxyde, comme les solutions solides de Ti ou Zr chargé en oxygène, présente de très nombreuses figures.

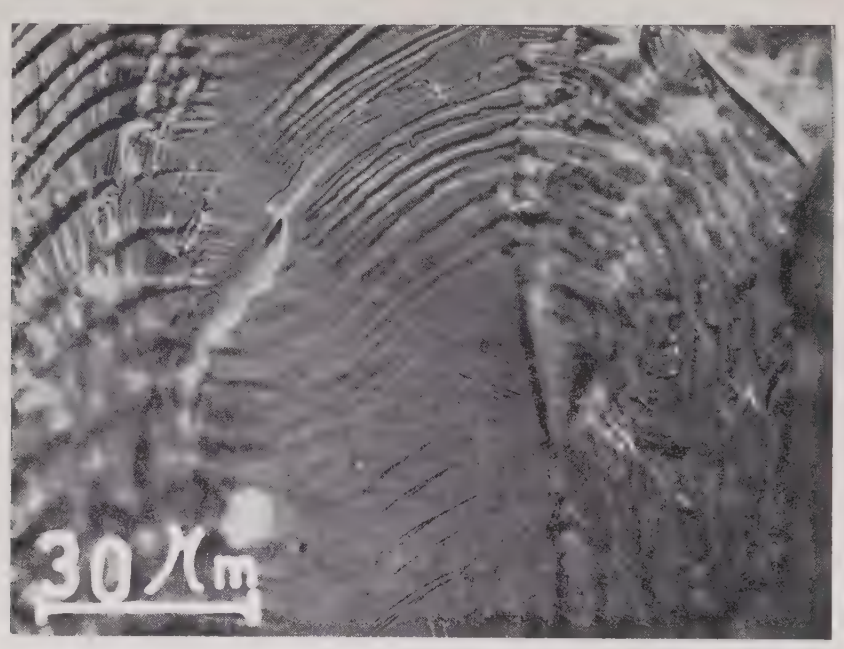


FIG. 47

Rupture conchoïdale observée à la surface métallique d'un échantillon dont la couche d'oxyde a éclaté au refroidissement. Ti-Zr oxydé 20 mn à 1 200 °C sous 10^{-2} torr.

FIG. 48

Stries en « baïonnette » caractéristiques d'un mode de rupture fragile. Ti-Zr oxydé 60 mn à 1 000 °C sous $5 . 10^{-3}$ torr.

TABLEAU XV

Identification des produits d'oxydation obtenus sur des échantillons oxydés 60 minutes sous $5 . 10^{-3}$ torr

TEMPÉRATURES	500	600	700	800	1 000	1 000	1 200
Oxyde (s)	$TiZrO_4$ 100 %	$TiZrO_4$ 100 %	$TiZrO_4$ 100 %	$TiZrO_4$ 30 % ZrO_2(Q) 60 % TiO_2(rutile) 10 %	$TiZrO_4$ 25 % ZrO_2(Q) 50 % TiO_2 5 % TiO (C.F.C.) 10 % ZrO_2(M) 5 % $\omega_{(o)}$ 5 %	$TiZrO_4$ (traces) ZrO_2(Q) TiO ZrO_2(M) $\omega_{(o)}$	ZrO_2(Q) Ti_2O TiO ZrO_2(M) $\omega_{(o)}$ Raies non identifiées
Métal	α	α	α $\omega_{(o)}$	α $\omega_{(o)}$	α $\omega_{(o)}$	α $\omega_{(o)}$	$\omega_{(o)}$

III.2.4. - Analyse des échantillons oxydés

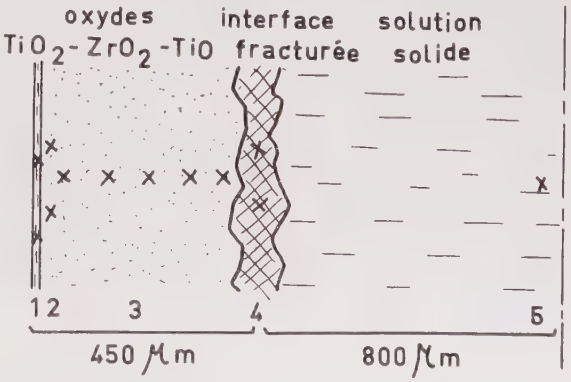
Si, lors d'oxydations à basse température, la formation d'un oxyde unique bien défini $TiZrO_4$, constitue en soi une preuve que ni la titane, ni le zirconium ne s'oxydent préférentiellement, il n'est pas évident, a priori, qu'à haute température il en soit bien ainsi. Etant donné la multiplicité des oxydes possibles et la concentration apparemment faible en oxydes de titane (paragraphe III.2.11), *on peut, en effet, penser que la proportion de zirconium oxydé est supérieure à celle du titane. Dans cette hypothèse, il y aurait accumulation de zirconium dans la couche oxydée et augmentation de la concentration de titane dans la solution solide métallique.* Il est, en outre, intéressant de déterminer la concentration d'oxygène à travers l'oxyde comme dans la solution solide métallique.

Afin de répondre à ces questions, nous avons fait procéder à une analyse qualitative et quantitative des trois éléments impliqués lors de l'oxydation de Ti-Zr, au moyen d'une microsonde électronique, à l'O.N.E.R.A.

Les analyses préliminaires, effectuées sur trois échantillons oxydés 60 minutes à 600, 900 et 1 200 °C sous $5 . 10^{-3}$ torr, nous ont prouvé que les variations des proportions relatives de titane et de zirconium étaient inférieures à l'incertitude de la méthode analytique, tant dans l'alliage que dans la masse de l'oxyde. Aussi avons-nous choisi d'affiner les mesures quantitatives dans le cas de l'échantillon oxydé à 1 200 °C qui est le plus intéressant de par sa variété (tableau XV).

Il faut noter au préalable qu'une analyse conduite sur Ti-Zr non oxydé montre que l'alliage n'est pas parfaitement équiatomique, il est légèrement plus chargé en zirconium qu'en titane. Les interprétations des analyses ultérieures doivent tenir compte de ce résultat.

Le schéma ci-dessous indique les zones étudiées, chaque astérisque représentant une mesure.



Le tableau XVI rassemble les résultats quantitatifs des mesures. Les teneurs en Ti et Zr ont fait l'objet de déterminations directes, la teneur en oxygène étant calculée par différence.

Tableau XVI

Résultats des analyses quantitatives effectuées sur un alliage Ti-Zr oxydé à 1 200 °C

Référence au schéma	Zone analysée	% atomique			Formule brute correspondante	Analyse rayons X (cf. tableau XV)
		Ti	Zr	O		
1	Surface de l'oxyde	36,1	0,2	63,7	$TiO_{1,76}$	TiO_2
2	Zone immédiatement sous-jacente à la surface	14,8	28,9	56,4	$TiZr_{1,95}O_{3,81}$	ZrO_2 M et Q TiO
3	Masse de l'oxyde	19,1	20,9	60,4	$TiZr_{1,09}O_{3,16}$	TiO_2
4	Solution solide à proximité de l'interface métal-oxyde	26	27,3	46,7	$TiZr_{1,05}O_{1,79}$	
5	Cœur de l'échantillon	47,3	48	4,8	$TiZ_{1,01}O_{0,1}$	$\omega_{(o)}$
	Ti-Zr non oxydé	49,0	51,1	0	$TiZ_{1,04}$	α

Zone 1. — Les résultats concernant la surface confirment l'absence de zirconium. Compte tenu de l'analyse par diffraction X qui indique uniquement la présence de rutile parfaitement cristallisé, la teneur en oxygène paraît faible, mais reste compatible avec la formule TiO_2 si on suppose que le faisceau électronique déborde sur les zones voisines.

Zone 2. — Les analyses effectuées dans la zone (2) immédiatement sous-jacente, indiquent un appauvrissement considérable en titane par rapport au zirconium, ce qui prouve que le titane de la couche de rutile superficielle provient uniquement d'une ponction locale et non d'une différence de vitesse de diffusion entre Ti et Zr à l'échelle macroscopique. La teneur en oxygène paraît, par contre, extrêmement faible et, sauf à supposer l'existence d'un hypothétique composé TiZrO, il est impossible de retrouver la composition globale par quelque combinaison que ce soit des oxydes identifiés. Nous n'avons pu résoudre ce problème et c'est sans doute dans cette « anomalie » que gît la solution des raies de diffraction X non identifiées signalées précédemment (paragraphe III.2.2).

Zone 3. — Nous n'avons pu mettre en évidence aucun gradient de concentration en oxygène à travers la majeure partie de la couche oxydée. La composition globale prouve que les teneurs relatives de Ti et Zr ne varient pas entre l'alliage métallique et la surface de l'oxyde. Par ailleurs, ce résultat conforte l'hypothèse avancée au paragraphe III.2.2.1.3, selon laquelle une partie des oxydes de Ti non recristallisée resterait « invisible » à l'examen radiocristallographique. Enfin, cette analyse est parfaitement compatible avec la nature des oxydes identifiés par R X.

Zone 4. — La teneur élevée en oxygène (46 % atomique), s'explique du fait de la présence de fragments d'oxyde. Ce résultat s'avère donc inexploitable.

Zone 5. — La teneur en oxygène au cœur de l'échantillon est à la limite inférieure du nécessaire pour obtenir la phase $\omega_{(o)}$ dont nous développons les caractéristiques au chapitre IV.

A l'issue de cette étude il apparaît que l'alliage Ti-Zr ne subit pas d'oxydation préférentielle d'un de ses deux éléments, bien que le titane reste pour une grande part à l'état de monoxyde TiO dans la couche d'oxyde. On n'observe aucune tendance à l'accumulation de titane ou de zirconium à proximité de l'interface métal-oxyde et les teneurs relatives restent les mêmes dans l'alliage où la couche oxydée.

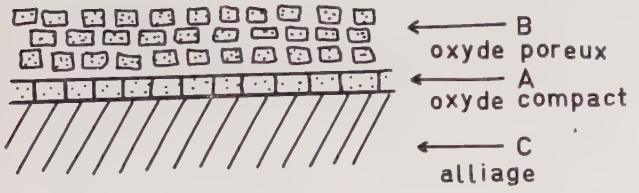
III.3. — INTERPRÉTATION

Quel que soit l'état de croissance de la couche oxydée, sa composition et sa cohésion, la cinétique d'oxydation de l'alliage Ti-Zr reste quasiment linéaire. Ceci implique donc que

cette couche, quand elle existe, ne joue aucun rôle protecteur. Tout au plus peut-on noter sous pression moyenne (10^{-2} à 10^{-3} torr), un certain manque de reproductibilité dans la zone de température 800-900 °C qui peut s'expliquer par la compacité accrue de la couche oxydée. Lorsque l'oxyde est essentiellement constitué de $TiZrO_4$, cette absence de protection s'explique fort bien du fait de son caractère pulvérulent et de son action fissurante. Cependant, même lorsque la couche a gagné en compacité, elle reste très perméable à l'oxygène soit par suite d'une micro-fissuration continue à la température d'expérience, soit par suite d'une grande porosité. Il est important en effet de noter que la présence ou l'absence d'oxyde (s) en couche épaisse ne semble pas introduire de perturbation importante dans l'évolution de la vitesse d'oxydation en fonction de la pression. *Quel que soit l'état de la surface, la vitesse est sensiblement proportionnelle à la pression.* Le problème qui se pose est donc de trouver quelle est l'étape limitante qui impose la vitesse absolue de réaction.

Compte tenu des observations qui précèdent, on peut d'ores et déjà éliminer l'existence de la couche oxydée et son épaisseur en tant que facteur cinétique déterminant.

On peut se poser la question de savoir si, à l'interface métal (C)-oxyde (B), ne se constitue pas dès les premières minutes de l'expérience, un film mince d'oxyde (A) plus ou moins compact, dont l'épaisseur se stabilise rapidement formant barrière de diffusion (voir schéma ci-dessous). Ce modèle présenterait quelques analogies avec celui développé pour expliquer la phase initiale de l'oxydation linéaire du zirconium à ceci près que, dans ce dernier cas, l'épaisseur du film croît en fonction du temps et qu'ultérieurement se développe une couche épaisse d'oxyde dont le rôle est prépondérant.



Cette théorie a été développée par Jepson et Aylmore qui ont tenté de l'appliquer au tungstène [77]. Elle n'est pas satisfaisante pour l'alliage Ti-Zr car :

1° Il n'est jamais possible de mettre en évidence l'existence d'un film mince d'oxyde.

2° Cette théorie prévoit une stabilisation linéaire de la cinétique d'oxydation à l'issue d'une période initiale durant laquelle la vitesse d'oxydation décroît, ce qui ne correspond pas à notre cas.

L'examen des résultats cinétiques et en particulier de l'équation [17] :

$$\phi_e = 4{,}6 \cdot 10^{22} \cdot P^{1,12} \exp\left(-\frac{250 \log 10\, P + 8\,280}{R\,T}\right) \qquad [17]$$

suggère davantage un mécanisme d'oxydation dont la cinétique dépend directement de la concentration superficielle en atomes d'oxygène chimisorbés à la surface du métal. En effet, la porportionnalité entre ϕ_e et la pression, en particulier, montre certaines analogies avec les équations des vitesses d'adsorption, que cette dernière soit ou non activée. Si on suppose un mécanisme général de chimisorption activée thermiquement, la vitesse d'adsorption, exprimée en équivalent atomique d'oxygène, est donnée par l'équation d'Elovitch [92] :

$$\phi_a = 2 \cdot \sigma \cdot f(\Theta) \frac{P}{\sqrt{2\pi m k T}} \exp -\frac{E\,a}{R\,T} \qquad [19]$$

ϕ_a : vitesse d'adsorption exprimée en atomes $cm^{-2} \cdot s^{-1}$.

σ : facteur stérique $\leqslant 1$.

$f(\Theta)$: la vitesse de chimisorption est fonction du nombre de sites d'adsorption libres. Dans le cas simple où chaque atome d'oxygène chimisorbé n'occupe qu'un site d'adsorption $f(\Theta) = 1 - \Theta$ (Θ est le taux de recouvrement).

$\frac{2P}{\sqrt{2\pi m k T}}$: les divers facteurs de cette expression ont déjà été implicités (équation [6] du paragraphe II.1.1). Elle exprime le nombre de chocs (en équivalent atomique) que nous avons précédemment désigné par le symbole ϕ_1 (flux limite) dans l'équation [6].

$E\,a$: énergie d'activation d'adsorption ($E\,a = f(\Theta)$).

En remplaçant les constantes par leurs valeurs numériques et en prenant T = 300 °K [19] s'écrit :

$$\phi_a = \sigma \cdot (1 - \Theta)\ 7{,}2 \cdot 10^{20}\ P \exp -\frac{E\,a}{R\,T} \qquad [20]$$

si P est exprimé en torr.

Il ne peut pas cependant y avoir proportionnalité entre les cinétiques d'oxydation et d'adsorption comme le montrent les valeurs numériques des facteurs pré-exponentiels. Ces derniers laisseraient en effet supposer que

la cinétique d'oxydation puisse devenir plus rapide que la vitesse d'adsorption.

Par analogie avec les flux de désorption thermique [79], *on peut supposer que le flux d'oxydation ϕ_e est proportionnel à la concentration superficielle en atomes chimisorbés et inversement proportionnel au temps de séjours moyen t_s des atomes avant diffusion* *.

$$\phi_a = \frac{N_o \Theta}{t_s} \qquad [21]$$

N_o : nombre d'atomes d'une monocouche chimisorbée saturée ($N_o \sim 5 . 10^{14}$ at . cm^{-1}).

Θ : taux de recouvrement.

t_s : temps de séjour moyen.

t_s dépend de la période de vibration de l'atome τ_o à la surface et est thermiquement activé ($\tau_o \sim 10^{-13}$ s)

$$t_s = \tau_o \exp \frac{E\,d}{R\,T}$$

E_d : énergie d'activation de « diffusion » compte tenu de ces données [21] s'écrit :

$$\phi_e = \frac{N_o \Theta}{\tau_o} \exp - \frac{E\,d}{R\,T} \qquad [22]$$

en identifiant terme à terme les équations [17] et [22] on trouve que $\Theta \sim 5 . 10^{-5} . P$, P étant exprimée en torr. Le taux de recouvrement serait donc extrêmement faible.

Compte tenu du manque de confirmations expérimentales directes, il est hasardeux de prétendre tirer des conclusions définitives de ce modèle. Il est vraisemblable que la quasi-totalité du flux adsorbé ϕ_a diffuse dans l'échantillon et que le flux désorbé ϕ_d est nul. En d'autres termes, le terme ϕ_d de l'équation [16] (paragraphe II.3.2.2) transposée au cas de TiZr est très petit vis-à-vis de ϕ_e et donc $\phi_e \# \phi_a$. En effet, le flux désorbé ϕ_d s'exprime par une équation identique à [22] mais l'énergie d'activation de désorption de l'oxygène dans le zirconium ou le titane est extrêmement élevée (de l'ordre de 150 K . cal . mole^{-1}) pour l'oxygène sur Ti [79] alors que l'énergie d'activation de « diffusion » de l'oxygène, calculée par identification terme à terme des équations [17] et [22] est de l'ordre de 7 500 cal . mole^{-1} dans la gamme de pressions étudiée. Quant au terme pré-exponentiel il reste identique, dans notre hypothèse, à celui de l'équation de « diffusion » [22]. Dans ces conditions, les flux de « diffusion » et de désorption seraient dans un rapport supérieur à 10^{40}.

On peut, par conséquent, en posant $\phi_e = \phi_a$, calculer une valeur approximative de l'énergie d'activation de chimisorption de l'oxygène sur TiZr en égalant les équations [17] et [20] :

$$E_a = 8\,280 + 250 \log_{10} P - 2{,}3\ R\,T\ (1{,}805 - \mathrm{Log}_{10}\ \sigma - \log\ (1 - \Theta))$$

Ainsi, par exemple, à 1 000 °C, sous 10^{-4} torr :

$$\Theta \sim 0 \quad \text{et} \quad \sigma \sim \phi_e / \phi_1 \sim 10^{-1}$$
$$E\,a < o$$

La chimisorption de l'oxygène ne serait donc pas activée.

III.4. — CONCLUSIONS

L'alliage Ti-Zr équiatomique s'oxyde suivant une cinétique linéaire que nous pensons essentiellement dictée par l'équilibre des atomes d'oxygène chimisorbés à la surface métallique. Ce résultat est valable quelle que soit la pression dans l'intervalle 10^{-2} — 10^{-5} torr.

La nature des produits d'oxydation est fonction de la température. La couche oxydée, toujours poreuse, contient essentiellement $TiZrO_4$ à basse température, et un mélange de ZrO_2 (quadratique et monoclinique), de rutile TiO_2, et de TiO à haute température.

Aucun des deux éléments d'alliage ne subit d'oxydation préférentielle, Ti et Zr se retrouvent en proportion constante aussi bien dans l'oxyde que dans la solution solide métallique. A beaucoup d'égards, le titane joue vis-à-vis du zirconium (ou inversement), le même rôle néfaste en ce qui concerne la tenue à la corrosion sèche que des additions (à des teneurs bien moindres il est vrai) telles que Al, Nb ou Sn dans le zirconium [80]. Les proportions relatives de ces additions restent en effet inchangées dans le métal ou l'oxyde mais leur présence altère la cohésion et la compacité de la zircone protectrice. On peut noter, en outre, la stabilisation par TiO_2 de la zircone sous sa forme quadratique, cette particularité est commune à l'ensemble des éléments cités ci-dessus.

---

* Nous supposons donc que la totalité des atomes d'oxygène diffuse dans la solution solide. En fait, le problème est plus complexe car, si dans un premier temps durant lequel l'équilibre thermodynamique à l'interface métal-gaz n'est pas réalisé, on peut considérer cette condition remplie, il arrive que par la suite une fraction prépondérante de l'oxygène contribue au développement de la couche oxydée par combinaison de l'oxygène avec la solution solide saturée. ϕ_e représente donc la somme des flux qui diffuse et qui forme les oxydes. Cependant comme du point de vue cinétique il n'existe pas de transition entre l'oxydation avec ou sans couche d'oxyde on peut penser que la la totalité de l'oxygène adopte un mécanisme diffusionnel à partir de l'état chimisorbé et que la solution solide localement sursaturée retrouve son équilibre en se décomposant partiellement en oxyde (s). En tout état de cause, nous continuerons à parler de « diffusion », même si cela ne correspond pas exactement à la réalité, de manière à simplifier la terminologie.

CHAPITRE IV

Contribution à l'étude de l'alliage ternaire Titane - Zirconium - Oxygène

La variété des oxydes obtenus lors de l'oxydation de l'alliage Ti_1Zr_1, et surtout l'apparition d'une phase $\omega_{(O)}$ au sein de la solution solide Ti-Zr-O sous-jacente à la couche oxydée, nous a conduit à étudier un certain nombre d'alliages ternaires homogènes afin de déterminer avec précision la nature des produits d'oxydation.

Nous avons essentiellement concentré nos efforts sur la verticale $Ti_1Zr_1O_x$ du ternaire Ti-Zr-O (fig. 49) et plus particulièrement sur les solutions solides métalliques (teneur en oxygène inférieure à 30 % atomique). Ce choix étant dicté par la concentration équiatomique de l'alliage Ti-Zr oxydé.

Nous avons cependant adjoint à notre programme d'étude, l'alliage Ti_2ZrO du fait de ses particularités cristallographiques, ce qui nous a permis de découvrir une structure nouvelle, propre à cette composition et de compléter ainsi les travaux de Kornilov et de ses collaborateurs [81, 82].

IV.1. — ÉLABORATION DES ALLIAGES TERNAIRES

A l'exception du binaire de référence Ti_1Zr_1, nous avons choisi d'élaborer les alliages à l'aide d'un four à plasma, méthode qui présente les avantages de la rapidité et de la souplesse d'emploi. Le fluide plasmagène est constitué d'argon enrichi à 10 % d'hydrogène afin d'élever la température du plasma. On peut ainsi fondre des alliages dont le point de fusion dépasse largement 2 500 °C, à condition que leur conductibilité thermique ne soit pas trop élevée.

Les alliages ont été élaborés à partir de mélanges soigneusement homogénéisés et pastillés de limaille des deux métaux, d'une part, et de rutile ou de zircone, d'autre part. La pastille était fondue une première fois, puis retournée pour subir une seconde fusion. Le poids des

boutons de quelques grammes obtenus à l'issue de ce traitement ne diminuait pas de plus de 0,2 %. Cette perte, que nous attribuons essentiellement à l'évaporation du titane, ne modifie pas sensiblement les teneurs nominales des divers constituants déterminées par pesée.

Dubertret qui a employé cette méthode pour élaborer des alliages Ti-O et Zr-O observait une certaine pollution en azote. La teneur passait de 40 à 250 parties par million d'azote : cette contamination est attribuée à l'azote contenu dans l'argon [10]. Nous pensons qu'elle reste suffisamment faible pour ne pas affecter nos résultats.

IV.2. — ÉTUDE STRUCTURALE D'ALLIAGES Ti-Zr-O [14]

A l'issue de leur élaboration au four à plasma, les échantillons peuvent être considérés comme énergiquement trempés depuis l'état liquide. Certains d'entre eux ont, par la suite, fait l'objet de divers traitements de recuits que nous préciserons ultérieurement.

Les phases présentes dans ces alliages ont été identifiées par diffraction X en transmission, selon la méthode de Seeman-Bohlin. Les alliages chargés en oxygène sont très fragiles et leurs diagrammes ont été obtenus à partir de poudres préparées par broyage sans que leur degré de cristallinité en soit affecté. Dans le cas de l'alliage binaire Ti_1Zi_1 (référence 1 de la figure 49) ; nous avons par contre opéré sur des tôles de quelques dizièmes de mm, amincies chimiquement dans le bain de polissage.

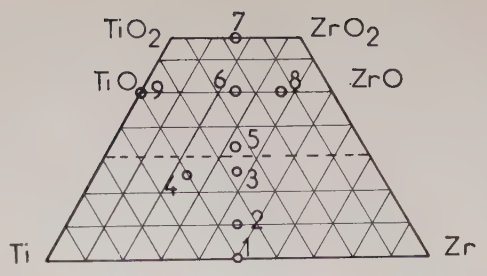


FIG. 49

Composition des alliages ternaires étudiés
---- limite approximative de solubilité de l'oxygène dans la solution solide Ti-Zr.

IV.2.1. — Solutions solides métalliques

Les alliages repérés 1, 2, 3 et 4 sur la figure 49 entrent dans cette catégorie. Leur composition et le traitement thermique qu'ils ont subi sont indiqués dans le tableau XVII, ainsi que la nature des phases observées et leurs paramètres. Les diagrammes de diffraction X des quatre phases identifiées sont rassemblés dans la figure 50.

Une phase nouvelle, non décrite à ce jour, dont la composition est voisine de Ti_2ZrO a été appelée $\omega_{(o)}$ par analogie avec les phénomènes observés dans les alliages Nb-Zr par exemple [87], bien que l'origine de l'évolution $\omega \rightarrow \omega'$ et la symétrie cristalline soient différentes dans les deux cas. L'indice (o) rappelle le rôle fondamental que joue l'oxygène dans l'existence de ces phases.

TABLEAU XVII

Structures et paramètres (en Å) des phases observées, en fonction de la composition des alliages et des traitements thermiques qu'ils ont subis

COMPOSITION et référence (fig. 49)	TREMPE A L'HUILE depuis 1 100 °C	TREMPE A L'HUILE depuis l'état liquide	RECUIT 75 JOURS à 500 °C *
Ti_1Zr_1 (1)	α (hex. C) a = 3,100 c = 4,902		α (hex. C) a = 3,100 c = 4,902
$Ti_{4,5}Zr_{4,5}O_1$ (2)		β = (C. C.) a = 3,465	$\omega_{(o)}$ (hex.) a = 4,866 c = 3,045
$Ti_{1,5}Zr_{1,5}O_1$ (3)		$\omega_{(o)}$ (hex.) a = 4,843 c = 3,085	$\omega_{(o)}$ (hex.) a = 4,843 c = 3,085
$Ti_2Zr_1O_1$ (4)		$\omega_{(o)}$ (hex.) a = 4,785 c = 3,041	$\omega'_{(o)}$ (orthorh.) a = 4,839 b = 8,148 c = 6,105

* Les résultats sont identiques dans le cas d'alliages refroidis à 10 °C/h^{-1} depuis 1 100 °C.

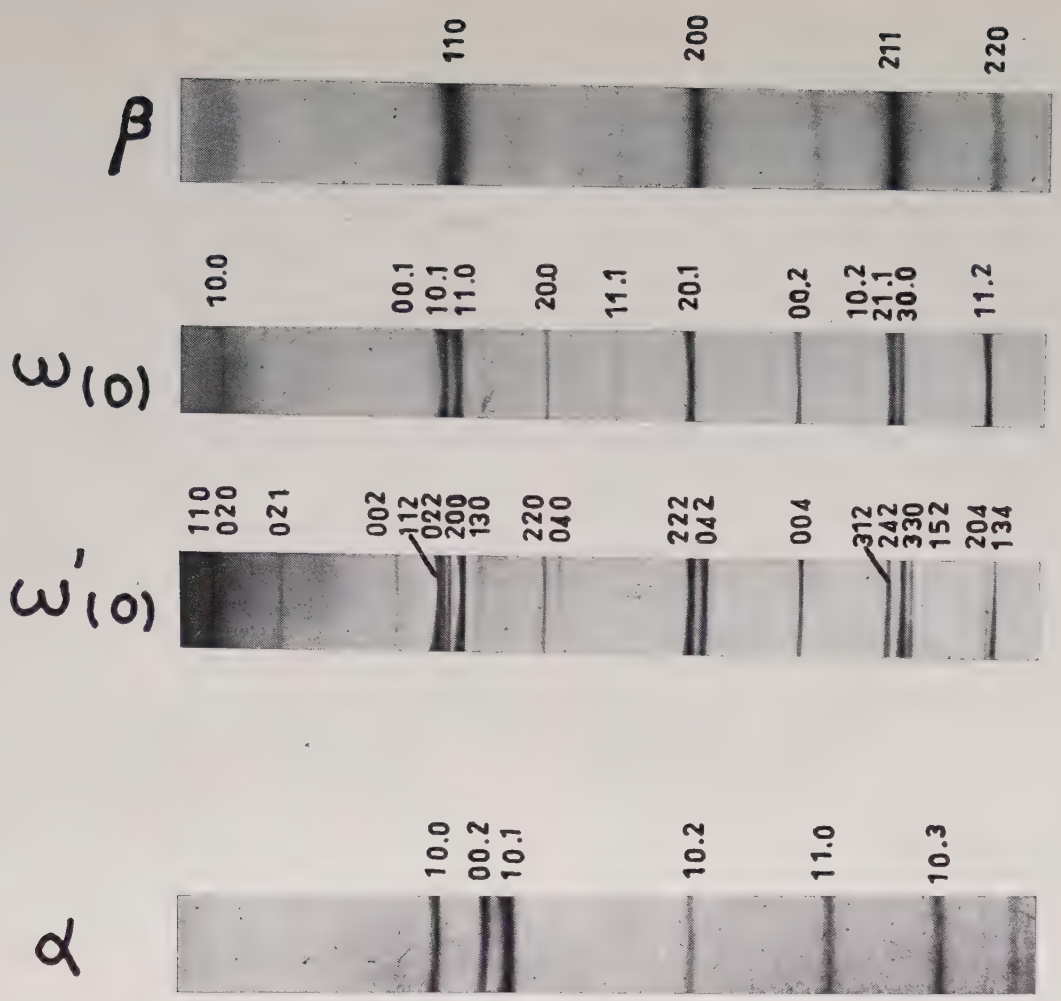


FIG. 50

Diagrammes de diffraction X enregistrés sur film (λ $K\alpha_1$ Cu) des quatre phases identifiées dans les solutions solides Ti-ZrO.

β	:	alliage $Ti_{4,5}Z_{4,5}O_1$ (2)	brut de fusion (four à plasma)
$\omega_{(o)}$	:	alliage $Ti_2Zr_1O_1$ (4)	brut de fusion (four à plasma)
$\omega'_{(o)}$	:	alliage $Ti_2Zr_1O_1$ (4)	recuit à 500 °C
α	:	alliage Ti_1-Zr_1 (1)	trempé à l'huile depuis 1 100 °C.

— La phase α, hexagonale compacte, est la phase stable à température ambiante; elle n'est observée que dans le cas de l'alliage équiatomique Ti_1Zr_1 exempt d'oxygène quel que soit le traitement thermique subi par l'alliage. Ses paramètres sont sensiblement égaux à ceux déduits par application de la loi de Végard aux paramètres des phases α du titane et du zirconium purs. Comme nous l'avons signalé au paragraphe III.2.2.2, l'aspect micrographique est caractéristique d'une transformation martensitique $\beta \rightarrow \alpha$, quelle que soit la vitesse de refroidissement (fig. 44).

— La phase β, cubique centrée, n'est stable qu'à haute température. Sa rétention à température ambiante n'est clairement observée que dans l'alliage $Ti_{4,5}Zr_{4,5}O_1$ trempé depuis l'état liquide. Une certaine rétention de la phase β existe peut-être dans l'alliage $Ti_{1,5}Zr_{1,5}O$ trempé à partir de l'état liquide, car on observe sur son diagramme de diffraction X une raie très peu intense qui pourrait être attribuée à la famille des plans (110) β.

— La phase $\omega_{(o)}$ est hexagonale. Déjà observée au cours d'une étude sommaire de l'horizontale TiO-ZrO du ternaire Ti-Zr-O [83, 13], elle a été isolée et décrite depuis par Kornilov [81, 82]. Elle possède un vaste domaine d'existence. Après recuit à basse température, on l'obtient, en effet, dans les intervalles de concentrations suivants :

— pour l'alliage équiatomique $Ti_1Zr_1O_x$, x peut varier de 0,2 à 0,64;

La teneur en oxygène peut donc varier de 8 à 30 % atomique;

— pour une teneur globale en oxygène de 25 % atomique, on l'observe entre les compositions Ti_2ZrO et $TiZr_2O$.

Sa structure s'apparente directement à celle des phases ω observées dans le cas d'alliages exempts d'oxygène (c/a # 0,63), mais elle comporte ici de l'oxygène interstitiel. Elle provient de la décomposition de la phase β, métastable à température ordinaire comme le prouve la filiation structurale des phases β et $\omega_{(o)}$. Ainsi, dans le cas de l'alliage $Ti_{4,5}Zr_{4,5}O$, la phase β est retenue par trempe à partir de l'état liquide, alors qu'au cours d'un refroidissement lent (300 °C/h^{-1}) depuis 1 100 °C, β se décompose en phase $\omega_{(o)}$. Il est à noter que par trempe à l'huile sous vide, ce qui correspond à une vitesse de refroidissement de l'ordre de 2 000 °C . s^{-1}, nous n'avons pas décelé de traces de phase ω dans l'alliage équiatomique Ti-Zr exempt d'oxygène, contrairement aux observations de certains auteurs [84]. Par contre, dans les alliages chargés en oxygène, la phase $\omega_{(o)}$ apparaît fréquemment, ce qui indique une stabilisation de cette phase par l'oxygène interstitiel. Nous pensons avec Sass [85] que c'est l'oxygène, ou peut-être l'azote, qui est à l'origine de l'obtention de la phase ω dans les alliages Ti-Zr théoriquement purs. Sass a observé des structures biphasées (β + ω) ou monophasées (α martensitique) sur un alliage Ti_3Zr_1 élaboré au four à bombardement électronique et trempé à l'huile après recuit sous argon. Cet auteur attribue la présence de ω à la contamination par l'oxygène et l'azote de l'argon. Par ailleurs, Boucher a montré que la fusion au four à bombardement électronique d'alliages de titane n'était pas la méthode la plus appropriée pour éviter l'augmentation de la teneur en oxygène [86].

— Enfin, la phase $\omega'_{(o)}$ qui n'a pas été signalée jusqu'à présent, résulte de l'évolution au cours de recuits de longue durée à basses températures de la phase $\omega_{(o)}$ dans l'alliage Ti_2ZrO. Son diagramme de poudre a été indicé sur la base d'une maille orthorhombique de paramètre $a = 4{,}838_7$ Å, $b = 8{,}148_6$ Å, $c = 6{,}104_2$ Å. Les angles de diffraction ont été mesurés sur un diagramme de poudre avec étalon interne au silicium et les paramètres calculés par une méthode de moindres carrés (tableau XVIII). Les relations qui existent entre ses paramètres et ceux de la phase $\omega_{(o)}$ montrent que la phase $\omega'_{(o)}$ dérive de la phase $\omega_{(o)}$ hexagonale par une distorsion orthorhombique. Nous développons l'étude cristallographique de la phase $\omega'_{(o)}$ au paragraphe I V-3.

Tableau XVIII

Phase $\omega'_{(o)}$ orthorhombique

Valeurs comparées des $\sin^2 \Theta$ calculés et mesurés

h k l	Θ mesuré	$\sin^2 \Theta$ mesuré	$\sin^2 \Theta$ calculé	I observée
110	10,66	0,03422	0,03427	M.
020	10,89	0,03568	0,03574	*t. f*
111 * 021 *	12,93	0,5008	0,05020 0,05160	*f.*
112	18,24	0,09792	0,09796	T. F.
022	18,35	0,09912	0,9943	F.
200	18,56	0,10131	0,10136	F.
130	18,98	0,10574	0,10575	T. F.
220	21,74	0,13715	0,13710	M.
040 * 003 *	22,23	0,14310	0,14296 0,14330	T. F.
222	26,62	0,20082	0,20078	T. F.
042	27,04	0,20665	0,20665	F.

$a = 4{,}838_7$ $b = 8{,}147_6$ $c = 6{,}104_2$

* Les doublets marqués d'une astérique n'ont pas été pris en considération pour le calcul des paramètres par suite de l'imprécision sur la position des raies.

IV.2.2. - Oxydes

La zone des oxydes s'étend approximativement entre l'horizontale ZrO_2-TiO_2 de la figure 49 et l'horizontale qui limite le domaine d'existence des solutions solides métalliques (environ 30 % atomique d'oxygène).

Les trois alliages de composition $Ti_1Zr_1O_1$, $Ti_1Zr_1O_2$ et $Ti_{0,5}Zr_{1,5}O_2$ (référence 5, 6 et 8 de la figure 49), présentent tous le même diagramme de diffraction X qui permet d'identifier les zircones monoclinique, quadratique et la phase $\omega_{(o)}$. Il n'est jamais possible de détecter la moindre trace de TiO ou de TiO_2, ce qui recoupe partiellement les résultats du paragraphe III.2.2.1.

La zircone quadratique n'existe qu'à l'état de trace quelle que soit la composition de l'alliage. Nous n'avons pas fait subir de traitement thermique complémentaire pour vérifier si des recuits ultérieurs pouvaient modifier cet état de choses.

Les proportions des deux autres phases identifiées varient par contre dans de larges proportions. La zircone monoclinique est prépondérante aussi bien dans $Ti_1Zr_1O_2$ [6] que dans $Ti_{0,5}Zr_{1,5}O_2$ [8] mais existe seulement à l'état de traces dans $Ti_1Zr_1O_1$ [5] où, par contre, la phase $\omega_{(o)}$ est en abondance. Cette dernière observation prouve que la limite de solubilité de l'oxygène dans Ti_1Zr_1 est du même ordre de grandeur que dans les métaux purs.

Par ailleurs si $\omega_{(o)}$ est en concentration relativement faible dans $Ti_1Zr_1O_2$ [6] comme le laisse prévoir le ternaire, on constate qu'assez curieusement l'alliage $Ti_{0,5}Zr_{1,5}O_2$ [8] est extrêmement chargé en $\omega_{(o)}$.

Quant à l'alliage $Ti_1Zr_1O_4$ [7], nous n'avons pu identifier aucun composé connu parmi les très nombreuses raies de diffraction.

Enfin, conformément au diagramme binaire Ti-O, l'alliage Ti_1O_1 trempé nous a permis d'identifier le monoxyde TiO de structure NaCl ($a = 4{,}178$ Å). Après recuit de deux jours à 900 °C et refroidissement à 150°/h^{-1}, nous avons identifié la phase de basse température de TiO, parfaitement cristallisée [88].

IV.3. — DESCRIPTION CRISTALLOGRAPHIQUE DE LA PHASE $\omega'_{(o)}$

IV.3.1. - Détermination du groupe d'espace $\omega'_{(o)}$

La phase $\omega'_{(o)}$ a été identifiée uniquement pour la composition Ti_2ZrO, à la suite d'un recuit de longue durée à 500 °C. Sur la base de la parenté existant entre les phases $\omega_{(o)}$ et $\omega'_{(o)}$ sur laquelle nous reviendrons au paragraphe suivant, cette dernière a été indicée suivant une maille orthorhombique de paramètre $a = 4{,}838$ Å, $b = 8{,}147$ Å et $c = 6{,}107$ Å. Le seul examen des paramètres montre qu'en dépit d'une légère distorsion il s'agit d'une maille double suivant l'axe c de la maille élémentaire orthorhombique suivant laquelle on peut également indicer la phase $\omega_{(o)}$. On observe alors la règle d'extinction sélective $h + k = 2n$, ce qui montre que le groupe d'espace de cette structure est de type C. D'après ce qui précède $\omega'_{(o)}$ dérive par distorsion orthorhmobique de la phase $\omega_{(o)}$ hexagonale. Une telle distorsion conserve les miroirs du groupe P/6 mmm qui décrit $\omega_{(o)}$. Le groupe d'espace le plus symétrique suivant lequel on peut décrire la structure $\omega'_{(o)}$ est donc le groupe C mmm (n° 65 des tables internationales [89]). En continuant à exploiter l'analogie des structures de $\omega_{(o)}$ et de $\omega'_{(o)}$ on peut déduire les positions de Wyckoff des atomes métalliques (fig. 53) :

8 atomes de Ti en 8 n

4 atomes de Zr en 2 a et 2 d

les positions 8 n occupées par Ti comportent deux paramètres de position y et z. Quant aux quatre atomes d'oxygène, ils peuvent à priori occuper les positions 4 e ou 4 f, voire être répartis entre les deux. Le calcul nous a permis de lever l'ambiguïté et d'affirmer que les atomes d'oxygène occupent uniquement les positions 4 e.

IV.3.2. - Calcul du facteur d'accord et des caractéristiques de $\omega'_{(o)}$

Nous avons vérifié ces hypothèses et entrepris d'affiner la structure de $\omega'_{(o)}$ en comparant les intensités mesurées et calculées de la structure proposée et de $\omega'_{(o)}$. Cette comparaison a porté sur les 96 premières raies de diffraction X non susceptibles d'extinction systématique. Compte tenu de la difficulté qu'il y a de mesurer avec précision l'intensité des raies correspondant à des angles de diffraction voisins, nous les avons regroupés en 51 raies isolées ou groupes de raies.

Les intensités mesurées (I m) ont été déterminées en réflexion, à l'aide d'un diffractomètre (C.G.R. théta 60) muni d'un compteur à scintillation et équipé d'un monochromateur réglé pour la longueur d'onde Kα_1 du cuivre (λ K α_1 = 1,5405 Å). Nous avons mesuré les intensités sur des échantillons de poudre de l'alliage Ti_2ZrO finement broyé dans un mortier d'agate. Les intensités calculées (I c) sont corrigées des facteurs multiplicité (I) Lorentz et polarisation avec usage d'un monochromateur (L. P.) [90], et température, suivant l'expression :

$$I_c^{hkl} \quad \text{constante} \cdot (F_{hkl})^2 \cdot n \cdot (\text{L. P.}) \cdot \exp\left(-\frac{2\,B \sin^2\Theta}{\lambda^2}\right)$$

TABLEAU XIX

Intensités mesurées et calculées des raies de diffraction de '(o)

h k l	$\sin^2\theta$ calculé	1 % mes.	1 % calc.	1 % calc.	h k l	$\sin^2\theta$ calculé	1 % mes.	1 % calc.	1 % calc.
1 1 0 ..	0,0343	15,3	13,4	10,7	2 4 3 ..	0,3874			0,2
0 2 0 ..	0,0357			2,7	2 2 4 ..	0,3918	1,2	3,1	2,7
1 1 1 ..	0,0502	3,3	1,5	0	1 5 3 ..	0,3922			0
0 2 1 ..	0,0517			1,5	0 0 5 ..	0,3967			0,2
0 0 2 ..	0,0637	0	0,3	0,3	0 4 4 ..	0,3977	0	0,8	0,8
1 1 2 ..	0,0979			100	4 0 0 ..	0,4054	5,7	5,8	5,8
0 2 2 ..	0,0994	247,3	247,3	33,5	4 0 1 ..	0,4205	8,9	10,6	0
2 0 0 ..	0,1014			34,5	2 6 0 ..	0,4231			10,6
1 3 0 ..	0,1058			79,3	1 1 5 ..	0,4310	0	0	0
2 0 1 ..	0,1170	1	0,8	0,8	0 2 5 ..	0,4326	0	0	0
1 3 1 ..	0,1218	0	0	0	2 6 1 ..	0,4400	0	0	0
2 2 0 ..	0,1371	5,5	7,3	7,3	4 2 0 ..	0,4412	0	0,4	0,4
0 4 0 ..	0,1430	1,9	2,6	2,1	3 5 0 ..	0,4514	0	0,9	0,9
0 0 3 ..	0,1431			0,5	3 3 3 ..	0,4514	0	0	0
2 2 1 ..	0,1593	0	0,9	0,9	4 2 1 ..	0,4563	0	0	0
0 4 1 ..	0,1593	0	0,4	0,4	1 7 0 ..	0,4632	0	0,2	0,2
2 0 2 ..	0,1650	0,7	0,4	0,4	4 0 2 ..	0,4691	0	0	0
1 3 2 ..	0,1694	0	0	0	2 6 2 ..	0,4867	0	0,1	0,1
1 1 3 ..	0,1771	0	0	0	3 1 4 ..	0,4917	1	0,9	0,9
0 2 3 ..	1,1787	0	0,4	0,4	2 0 5 ..	0,4991			0,1
2 2 2 ..	0,2007	65,5	68,4	43,6	2 4 4 ..	0,4991			0,3
0 4 2 ..	0,2066			24,9	1 3 5 ..	0,5035	15,4	14,3	0
3 1 0 ..	0,2370	1,7	1,4	1,4	1 5 4 ..	0,5035			1,5
2 0 3 ..	0,2443			0	4 2 2 ..	0,5048			6
2 4 0 ..	0,2443			0,3	3 5 2 ..	0,5151			6,4
1 3 3 ..	0,2487	17,4	16,1	0	1 7 2 ..	0,5269	8,9	9,1	9,1
1 5 0 ..	0,2487			2,3	4 4 0 ..	0,5484			0,5
3 1 1 ..	0,2524			0	4 0 3 ..	0,5484	11,4	12,3	0
0 0 4 ..	0,2547			13,3	3 3 4 ..	0,5632			11,7
2 4 1 ..	0,2604	0	0,2	0,2	4 4 1 ..	0,5632			0
1 5 1 ..	0,2653	0	0	0	0 8 0 ..	0,5719			0,5
2 2 3 ..	0,2798	0	0,1	0,1	0 0 6 ..	0,5731	6,2	5,4	0,1
0 4 3 ..	0,2862			0	0 6 4 ..	0,5764			4,9
1 1 4 ..	0,2890	2,5	2,9	2,1	1 1 6 ..	0,6074			6,2
0 2 4 ..	0,2905			0,8	0 2 6 ..	0,6089	18,7	16,6	2,3
3 1 2 ..	0,3007			20	1 7 3 ..	0,6089			0
2 4 2 ..	0,3080	73	69,7	17,2	4 4 2 ..	0,6121			8
3 3 0 ..	0,3085			16,4	3 1 5 ..	0,6333			0
1 5 2 ..	0,3124			15,1	0 8 2 ..	0,6356			2,6
0 6 0 ..	0,3217	7,6	6,4	6,4	5 1 0 ..	0,6424	2,9	3	0,3
3 3 1 ..	0,3241			0	2 4 5 ..	0,6424			0
0 6 1 ..	0,3386	0	0,1	0,1	1 5 5 ..	0,6424			0
2 0 4 ..	0,3561	36,5	35,5	10,9	4 0 4 ..	0,6601	5,3	5,6	5,6
1 3 4 ..	0,3605			24,7	5 1 1 ..	0,6601			0
3 3 2 ..	0,3722	0	0	0	3 7 0 ..	0,6659	0	0,2	0,2
3 1 3 ..	0,3794	0	0	0	2 8 0 ..	0,6733			0,4
0 6 2 ..	0,3854	0	0	0	2 0 6 ..	0,6745	12,1	11,3	0
					2 6 4 ..	0,6778			10,8
						0,6789			0

Compte tenu du groupe d'espace, l'expression générale du facteur de structure est [89] :

$$F_{hkl} = \Sigma\, ni\, fi\, (A_{hkl}) \text{ avec :}$$

$$A_{hkl} = 16 \cdot \cos^2 2\pi \frac{h+k}{4} \cdot \cos 2\pi hx \cdot \cos 2\pi hy \cdot \cos 2\pi lz$$

ni : nombre d'atomes en position *i*

fi : facteur de diffusion atomique

avec

	Ti (8 *n*)	Zr (2 *a*)	Zr (2 *d*)	O (4 *e*)
$z = z$		0	0	0,25
$y = y$		0	0	0,25
$x = 0$		0	0,5	0

Le facteur de Lorents et polarisation vaut [90] :

$$\text{L. P.} = \frac{1 + \cos^2 2\alpha \cdot \cos^2 2\Theta}{\sin 2\Theta\,(1 + \cos^2 2\alpha)}$$

α est l'angle de diffraction sur la lame monocristalline du monochromateur;

($\alpha = 13°21'$ pour le plan $(10\bar{1}1)$ du quartz), et Θ l'angle de diffraction.

Le facteur de multiplicité n est, pour le système orthorhombique :

2 pour les raies de diffraction $h\,0\,0$

4 pour les raies de diffraction $h\,k\,0$

8 pour les raies de diffraction $h\,k\,l$

Le facteur de température, dans le cas d'une polarisation circulaire, s'exprime par :

$$\exp - 2\,B\,\frac{\lambda^2}{\sin^2\Theta}$$

où la constante de Debye B, s'exprime théoriquement en fonction de la température de Debye du corps étudié.

Quant au facteur d'absorption, il est pratiquement constant lorsque les mesures sont réalisées en réflexion au diffractomètre, ce qui correspond à nos conditions expérimentales.

Les trois facteurs F_{hkl}, n et L. P. ont été calculés théoriquement. Par contre, étant donné l'incertitude qui règne quant à sa valeur réelle, nous avons considéré dans le programme de calcul, la constante de Debye comme une variable. La valeur de B choisie en définitive est donc celle qui permet d'accéde au meilleur résultat.

Le critère de crédibilité retenu est le facteur d'accord :

$$R = \sum_i \left| I_{mi} \frac{\sum_i I_{ci}}{\sum_i I_{mi}} - I_{ci} \right| \Big/ \sum_i I_{mi}$$

où $\sum_i I_{ci} / \sum_i I_{mi}$ est le coefficient de mise à l'échelle des intensités mesurées et calculées.

Les calculs ont été effectués au C.I.R.C.E. * à l'aide de diverses variantes d'un programme mis au point par M. Noguès **. Les résultats les meilleurs, correspondant à la valeur la plus faible de R obtenue en parcourant l'intervalle de variations des trois variables y, z et B, sont rassemblés dans le tableau XIX. Les valeurs correspondantes des variables et du facteur d'accord R sont :

$y = 0{,}338$, $z = 0{,}254$, $B = 2{,}25\ Å^2$, $R = 5{,}9\ \%$.

En éliminant 30 raies individualisées dans le premier calcul, mais dont l'intensité trop faible n'avait pu être mesurée et dont l'intensité calculée est inférieure à 0,5 % de la raie (112), la plus intense, on améliore le facteur d'accord qui descend à 2,0 %. Ce résultat est acquis en conservant les valeurs de y, z et B calculées précédemment. Si, par contre, on détermine les valeurs des variables dans ces conditions nouvelles, on trouve :

$y = 0{,}336$, $z = 0{,}254$, $B = 2{,}17\ Å^2$, $R = 1{,}8\ \%$.

L'accord entre la structure proposée et la structure réelle semble donc très satisfaisant. Il faut cependant souligner que la valeur de la constante de Debye B est un peu élevée par rapport aux prévisions théoriques.

Remarque. — Dans un programme de calcul modifié, nous avons introduit une quatrième variable pour étudier la répartition éventuelle des atomes d'oxygène entre les positions $4e$ et $4f$. Les résultats permettent d'affirmer que seules les positions $4e$ sont occupées.

IV.4. — FILIATION STRUCTURALE ENTRE LES PHASES β, $\omega_{(o)}$ et $\omega'_{(o)}$

Les diagrammes de diffraction X des phases identifiées dans les solutions solides Ti-Zr-O sont rassemblés sur la figure 50. Les diagrammes des phases β, $\omega_{(o)}$ et $\omega'_{(o)}$ laissent prévoir de toute évidence qu'il existe une parenté étroite entre les trois structures.

IV.4.1. - Modes de représentation d'un empilement atomique cubique centré

Il existe toujours diverses représentations d'un empilement atomique régulier. Dans le cas d'un empilement cubique centré tel que celui de la phase β, la maille primitive contenant un atome est rhomboédrique.

Toutefois, pour rendre compte au mieux de l'ensemble des symétries d'un tel empilement, il est préférable de le décrire à l'aide d'une maille cubique multiple contenant deux atomes. C'est la maille habituellement considérée, définie par le cube de vecteurs unitaires : $\vec{a_1}$, $\vec{b_1}$, $\vec{c_1}$ (fig. 51), l'un des atomes étant situé aux sommets du cube, l'autre en son centre.

---

* C.I.R.C.E., Centre Interdisciplinaire Régional de Calcul Electronique, Faculté des Sciences d'Orsay [191].

** Laboratoire de Chimie Minérale, Faculté des Sciences d'Orsay [91].

Cependant, il est toujours possible de décrire un empilement cubique centré à l'aide d'une maille hexagonale contenant trois atomes et définie par les vecteurs unitaires : $\vec{a}_2$, $\vec{b}_2$, $\vec{c}_2$ (fig. 51) tels que :

$$\begin{vmatrix} c_2 \\ b_2 \\ a_2 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 & 0 & \bar{1} \\ 1 & 1 & 0 \\ 1/2 & \bar{1}/2 & 1/2 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} a_1 \\ b_1 \\ c_1 \end{vmatrix}$$

$\vec{a}_2$ et $\vec{b}_2$ forment entre eux un angle de 60° et $\vec{c}_2$ est perpendiculaire au plan défini par les vecteurs $\vec{a}_2$ et $\vec{b}_2$. La figure 52 est une projection cotée d'un empilement cubique centré sur le plan perpendiculaire au vecteur $\vec{c}_2$. Nous avons représenté la maille hexagonale ainsi que la maille cubique.

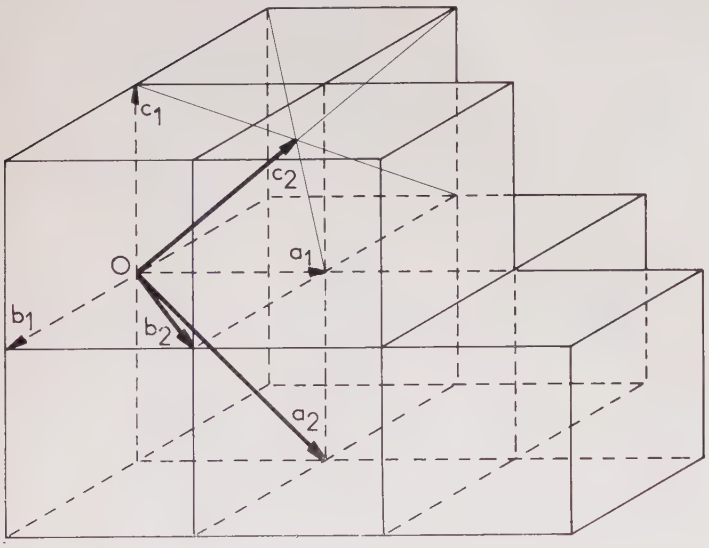


Fig. 51

Représentation des mailles élémentaires cubique $(\vec{a}_1, \vec{b}_1, \vec{c}_1)$ et hexagonale $(\vec{a}_2, \vec{b}_2, \vec{c}_2)$ d'un empilement cubique centré.

Considérons alors l'empilement d'atomes obtenu en attribuant une cote z quelconque aux deux atomes contenus à l'intérieur de la maille hexagonale. Cet empilement se décrit en toute généralité dans le groupe spatial P $\bar{3}$ m 1 (n° 164), les trois atomes de la maille se situant dans les positions de Wyckoff 1 a (0, 0, 0) et 2 d (1/3, 2/3, z; 2/3, 1/3, z).

On remarque aussitôt que cette description amène à distinguer deux types d'atomes situés dans des positions non équivalentes : celui qui est placé au sommet de la maille en position 1 a, et ceux qui se trouvent à l'intérieur de la maille en position 2 d comportant un paramètre de position z. Un empilement cubique centré apparaît alors comme un cas particulier de cet empilement, l'ensemble de ses symétries n'étant retrouvé que pour la valeur de $z = 1/3$. Notons qu'il existe une autre valeur particulière du paramètre de position z qui est $z = 1/2$ pour laquelle la symétrie de l'empilement est celle du groupe spatial P/6 $m\,m\,m$ (n° 191).

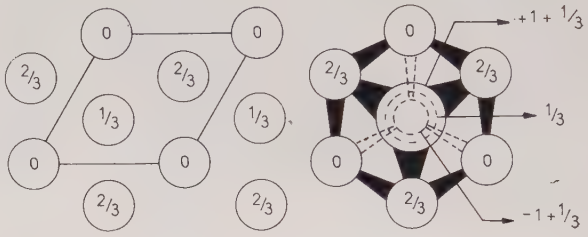


Fig. 52

Projection cotée d'un empilement cubique centré sur le plan (0001) du réseau hexagonal. La maille hexagonale est représentée à gauche.

Il est clair que l'utilisation de la maille hexagonale contenant trois atomes pour décrire un empilement cubique centré est intéressante lorsque l'on cherche à établir les relations structurales qui lient cette structure à celles qui résultent du déplacement selon z des atomes situés en 2 d.

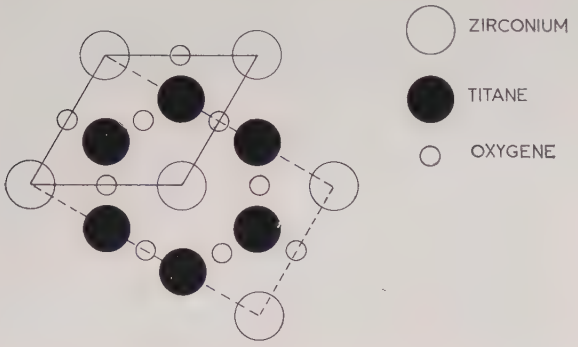
IV.4.2. - Filiation $\beta \rightarrow \omega_{(o)}$

D'après ce qui précède, la filiation $\beta \rightarrow \omega_{(o)}$ devient évidente. Dans la phase β, les atomes de titane et de zirconium se répartissent au hasard dans les sites 1 a et 2 d de la structure cubique centrée décrite dans le groupe spatial P $\bar{3}$ m l (n° 164), le paramètre de position z des atomes situés en 2 d étant égal à 1/3.

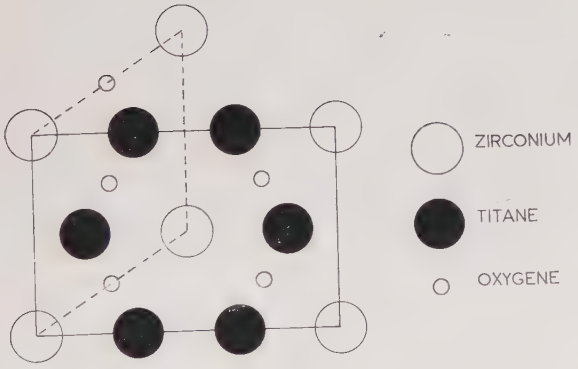
Le passage de la structure β à la structure $\omega_{(o)}$ s'effectue grâce à deux phénomènes concomitants. D'une part, il y a ségrégation des deux variétés d'atomes, le titane se plaçant préférentiellement dans les sites 2d, et le zirconium dans les sites 1a. On comprend alors que cette répartition ne peut être parfaite que pour les compositions répondant à la formule Ti_2ZrO_x. D'autre part, le paramètre de position z des atomes de titane situés en 2d passe de la valeur 1/3 à la valeur 1/2 (fig. 53 a). On retrouve alors la structure de la phase $\omega_{(o)}$ telle qu'elle est décrite dans le groupe spatial P 6/m m m (n° 191).

Dans les deux phases β et $\omega_{(o)}$, il faut rappeler que les atomes d'oxygène se répartissent au hasard dans les sites interstitiels des structures.

Le passage de la phase β à la phase $\omega_{(o)}$ peut donc s'interpréter comme un phénomène d'ordre dans la répartition des deux espèces d'atomes métalliques, cet ordre induisant le déplacement selon z des atomes de titane situés en $2d$, ce qui conduit au changement de phase.



a)



b)

FIG. 53

a) Phase $\omega_{(o)}$ hexagonale. Projection sur le plan (0001) des divers sites atomiques, en tiret, la maille orthorhombique suivant laquelle il est également possible d'indexer la phase $\omega'_{(o)}$. Les atomes d'oxygène sont répartis au hasard dans le tiers des positions $3f$.

b) Phase $\omega'_{(o)}$. Les atomes d'oxygène occupent les positions $4e$.

IV.4.3. - Filiation $\omega_{(o)} \rightarrow \omega'_{(o)}$

Les structures hexagonales sont généralement décrites à l'aide de la maille constituée par le prisme droit hexagonal défini par les vecteurs unitaires $\vec{a}_2$, $\vec{b}_2$, $\vec{c}_2$. Cependant, on peut également adopter pour décrire ces structures une maille orthorhombique dont les vecteurs unitaires $\vec{a'}_2$, $\vec{b'}_2$, $\vec{c'}_2$ sont tels que :

$$\begin{vmatrix} a'_2 \\ b'_2 \\ c'_2 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 1 & 2 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} a_2 \\ b_2 \\ c_2 \end{vmatrix}$$

Sur la figure 53 *a*, nous avons représenté en projection, sur le plan de base, le contour de ces deux mailles, hexagonale en trait plein et orthorhombique en pointillés.

La représentation orthorhombique d'une structure hexagonale permet de voir simplement les relations structurales qui lient une phase hexagonale à la phase orthorhombique qui en dérive par une distorsion telle que l'on ait, si $\vec{a'}_3$ $\vec{b'}_3$, $\vec{c'}_3$ sont les vecteurs unitaires de la structure orthorhombique :

$$\begin{vmatrix} a'_3 \\ b'_3 \\ c'_3 \end{vmatrix} \# \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} a'_2 \\ b'_2 \\ c'_2 \end{vmatrix}$$

La comparaison des figures 53 *a* et 53 *b*, qui sont les projections sur le plan de base des structures respectives des phases $\omega_{(o)}$ hexagonale et $\omega'_{(o)}$ orthorhombique, montre bien qu'elles sont reliées par une distorsion analogue à celle que nous venons de voir. Une légère modification provient du fait que l'on doit doubler la hauteur de la maille de la structure $\omega_{(o)}$ pour trouver approximativement celle de la structure $\omega'_{(o)}$, de sorte que la relation qui lie les vecteurs unitaires $\vec{a}_3$, $\vec{b}_3$, $\vec{c}_3$ de la structure $\omega'_{(o)}$ à ceux $\vec{a}_2$, $\vec{b}_2$, $\vec{c}_2$ de la structure $\omega_{(o)}$ est en fait :

$$\begin{vmatrix} a_3 \\ b_3 \\ c_3 \end{vmatrix} \# \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 1 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} a_2 \\ b_2 \\ c_2 \end{vmatrix}$$

[22]

La structure $\omega_{(o)}$ se décrit dans le groupe spatial P $6/m\,m\,m$ (n° 191), les positions de Wyckoff des atomes étant : Zr en $1a$; Ti en $2d$; O, répartis statistiquement en $3f$. Cette description appelle deux remarques. Tout d'abord, les positions $3f$ recouvrent l'ensemble des sites interstitiels de la structure et sont donc tous équivalents. Par ailleurs, les sites $2d$ dans lesquels se placent les atomes de titane ne comportent pas de paramètre de position.

Si l'on effectue sur cette structure $\omega_{(o)}$ la distorsion orthorhombique que nous avons décrite par la relation [22], il en résultera une structure dont le degré de symétrie sera moindre et que l'on peut décrire dans le groupe spatial C *m m m* (n° 65), les atomes de titane se plaçant en position de Wyckoff 2 *a* et 2 *d*. On remarque aussitôt que les sites 8 *n* comportent deux paramètres de position *y* et *z*. Par ailleurs, l'ensemble des sites interstitiels de cette structure se trouvent en position de Wyckoff 4 *e*, 4 *f*, 2 *c*, 2 *b*. La distorsion orthorhombique de la structure $\omega_{(o)}$ conduit à attribuer une liberté de déplacement aux atomes de titane ainsi qu'à distinguer les sites interstitiels de la structure qui se trouvent alors dans quatre types de positions de Wyckoff non équivalentes.

Or, dans la structure $\omega'_{(o)}$, on constate que les atomes d'oxygène se placent sélectivement dans les sites interstitiels en position de Wyckoff 4 *e* du groupe spatial C *m m m* (n° 65), et que les paramètres de position des atomes situés en 8 *n* passent des valeurs idéales de $y = 1/3$ et $z = 1/4$ aux valeurs de $y = 0{,}338$ et $z = 0{,}254$.

Le passage de la structure $\omega_{(o)}$ à la structure $\omega'_{(o)}$ peut donc s'interpréter comme un phénomène d'ordre des atomes d'oxygène dans les sites interstitiels octaédriques, cet ordre conduisant à un rajustement des positions des atomes de titane. La transformation $\omega_{(o)} \rightarrow \omega'_{(o)}$ est donc une véritable transformation ordre-désordre.

IV.5. — DISCUSSION

L'existence des phases $\omega_{(o)}$ et $\omega'_{(o)}$ ainsi que la filiation $\beta \rightarrow \omega_{(o)} \rightarrow \omega'_{(o)}$ peut s'interpréter à partir de simples considérations d'encombrement stérique. Pour cela, il convient d'analyser la forme et les dimensions des octaédres formés par les atomes métalliques dans les diverses structures (fig. 54).

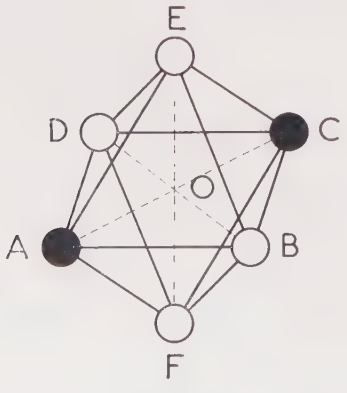


FIG. 54

Motif octaédrique.

Dans leur état stable à température ambiante, ces octaèdres sont ceux de la structure α hexagonale compacte du métal. La valeur du rapport c/a étant de 1,587 et 1,593 respectivement pour le Tiα et le Zrα, ces octaèdres peuvent être considérés comme réguliers. Dans ces conditions, la distance entre atomes premiers voisins d_1 est égale à la longueur de l'arête de l'octaèdre, et la distance entre atomes deuxièmes voisins d_2 est celle qui sépare les sommets de l'octaèdre. On a alors :

$$d_1 = a$$

$$d_2 = a\sqrt{2}$$

ce qui, compte tenu des paramètres du Tiα et du Zrα, donne :

d_1 (Ti-Ti)$_\alpha$ = 2,9591 Å;

d_2 (Ti-Ti)$_\alpha$ = 4,1847 Å;

d_1 (Zr-Zr)$_\alpha$ = 3,231 Å;

d_2 (Zr-Zr)$_\alpha$ = 4,5438 Å.

On peut en déduire la distance des couples Ti-Zr :

$$d_1 \text{ (Ti-Zr)} = \frac{2}{1} (2{,}9591 + 3{,}231) = 3{,}0910 \text{ Å}$$

$$d_2 \text{ (Ti-Zr)} = \frac{1}{2} (4{,}1847 + 4{,}5438) = 4{,}3642 \text{ Å}$$

Cette interpolation se justifie puisque la loi de Végard s'applique bien à la solution solide continue Ti-Zr.

Dans une structure cubique centrée, les octaèdres ne sont pas réguliers. Nous en avons représenté un sur la figure 54 où E et F sont les centres de deux cubes adjacents dont A, B, C, D est la face commune. On est alors amené à distinguer deux types de distance entre atomes premiers voisins et de même pour les distances entre atomes deuxièmes voisins, qui sont, si « *a* » est le paramètre de la maille cubique :

$$d_1 = AF = \frac{a \cdot \sqrt{3}}{2}$$

$$d'_1 = AB = a$$

$$d_2 = EF = a$$

$$d'_2 = AC = a \cdot \sqrt{2}$$

ce qui donne, dans le cas de la phase β Ti-Zr-O dont le paramètre est à température ambiante :

$a = 3{,}465$ Å :

$d_1\ \beta$ Ti-Zr-O = 3,0006 Å

$d'_1\ \beta$ Ti-Zr-O = 3,465 Å

$d_2\ \beta$ Ti-Zr-O = 3,465 Å

$d'_2\ \beta$ Ti-Zr-O = 4,9002 Å

Nous constatons tout d'abord que :

$$d_1\ (\text{Ti-Ti})_\alpha < d_1\ (\text{Ti-Zr})_\alpha < d_1\ \beta\ \text{Ti-Zr-O} < d_1\ (\text{Zr-Zr})_\alpha$$

ce qui signifie que l'existence d'un couple d'atomes de zirconium contigu sur une rangée <111> de la phase β Ti-Zr-O crée une configuration instable. Or, dans la phase β Ti-Zr-O trempée, et donc parfaitement désordonnée, de tels couples Zr-Zr existent, ce qui permet de comprendre, d'une part, pourquoi cette phase est métastable à température ambiante et, d'autre part, que son évolution vers la phase $\omega_{(o)}$ plus stable s'effectue avec ordonnancement des deux espèces d'atomes métalliques.

Si l'on cherche à remplir la condition selon laquelle deux atomes de zirconium ne peuvent être contigus sur une rangée <111> de la phase β Ti-Zr-O, on s'aperçoit qu'une solution possible consiste à placer des atomes de zirconium en A et C, et des atomes de titane en B, E, D, F (fig. 54). On est alors conduit à une composition Ti_2Zr, et la représentation de cet assemblage s'exprime mieux à l'aide de la maille hexagonale à trois atomes découpés dans l'empilement cubique (fig. 52). Le zirconium se plaçant en cote 0, et le titane en cote $z = 1/3$.

On remarque alors que les distances BD et EF ne sont pas égales, et notamment que : EF = d_2, Ti-Zr-O = 3,465 $<<<$ d_2 (Ti-Ti)$_\alpha$ α = 4,1847. Pour rétablir l'égalité de ces distances, il suffit de déplacer les atomes de titane de la cote $z = 1/3$ à celle de $z = 1/2$, ce qui rend parfaitement compte de la transformation $\beta \rightarrow \omega_{(o)}$. A partir du paramètre de la phase $\omega_{(o)}$' le calcul montre que l'on a alors :

$$d_2\ (\text{Ti-Ti})_{\omega_{(o)}} = 4{,}1084\ \text{Å} \simeq d_2\ (\text{Ti-Ti})_\alpha = 4{,}1847\ \text{Å}$$

distances qui sont bien compatibles entre elles.

Des considérations analogues, quoique un peu plus complexes, permettent d'interpréter la transformation $\omega_{(o)} \rightarrow \omega'_{(o)}$. On montre notamment que :

$$d_2\ (\text{Zr-Zr})\ \omega_{(o)} = 4{,}785\ \text{Å} \gg d_2\ (\text{Zr-Zr})_\alpha = 4{,}5438\ \text{Å}$$

et que la distorsion orthorhombique conduit, pour les octaèdres qui entourent les sites 4 *e*, à ramener cette distance à la valeur :

$$d_2\ (\text{Zr-Zr})\ \omega'_{(o)} = 4{,}7382\ \text{Å}$$

un peu plus compatible. Les sites 4 *e* sont alors plus conformes aux dimensions stables, ce qui permet de comprendre que les atomes d'oxygène se placent sélectivement dans ces sites.

Jusqu'à présent, nous n'avons fait intervenir que les distances entre atomes métalliques premiers voisins et seconds voisins, sans tenir compte de la présence des atomes d'oxygène à l'intérieur des octaèdres. Or, il est clair que si l'on ajoute un atome d'oxygène dans ces octaèdres, les interactions entre atomes métalliques seconds voisins deviendront des interactions entre atomes métalliques et d'oxygène premiers voisins, donc bien plus importantes Ceci permet de comprendre le rôle stabilisateur de l'oxygène vis-à-vis des phases $\omega_{(o)}$ et $\omega'_{(o)}$. Toutefois, dans l'état actuel de la question, il est difficile de trancher le problème qui consiste à savoir si l'oxygène ne joue qu'un rôle stabilisateur de ces phases, ou si sa présence est indispensable à leur formation.

IV.6. — CONCLUSION

Cette étude met en évidence des phases β, $\omega_{(o)}$, $\omega'_{(o)}$ et α dans les alliages métalliques du système ternaire Ti-Zr-O.

Elle a été conduite par analyse radiocristallographique sur des poudres exemptes de textures, ce qui a permis d'obtenir des mesures précises des intensités des raies de diffraction X. Il a donc été possible de vérifier ou d'établir les structures précises de ces phases.

Ce travail montre notamment le rôle prépondérant de l'ordonnancement des deux espèces métalliques lors de la transformation $\beta \rightarrow \omega_{(o)}$.

L'interprétation que nous donnons de la filiation $\beta \rightarrow \omega_{(o)} \rightarrow \omega'_{(o)}$ ne permet cependant pas de savoir si la présence d'atomes d'oxygène interstitiel n'a qu'un rôle stabilisateur des phases $\omega_{(o)}$ et $\omega'_{(o)}$, ou si sa présence est indispensable à leur formation.

Il serait donc intéressant de reprendre l'étude des transformations $\beta \rightarrow \omega$ dans les binaires métalliques en cherchant à préciser le rôle de l'ordre entre espèces métalliques au cours de ces transformations.

CHAPITRE V

Etude cinétique comparative du titane, du zirconium et de l'alliage équiatomique Ti-Zr

En raison des analogies cinétiques existant entre les trois métaux et alliages étudiés durant la phase initiale d'oxydation linéaire, il nous a semblé intéressant de procéder à une comparaison des caractéristiques cinétiques du titane, du irconium et de Ti-Zr.

V.I. — CINÉTIQUE D'OXYDATION DU TITANE SOUS PRESSION RÉDUITE D'OXYGÈNE

Kofstad, comme nous l'avons déjà signalé, a étudié le problème de l'oxydation du titane sous pression réduite d'oxygène [48]. Ses résultats sont analogues à ceux que nous avons pu obtenir sur le zirconium. Il observe, en effet, la succession d'une cinétique initiale linéaire suivie d'une cinétique parabolique. Afin de s'affranchir de conditions expérimentales différentes et vérifier ces résultats, nous avons entrepris une étude cinétique sommaire à 800 °C sous diverses pressions. Le tableau XX et la figure 55 rassemblent les résultats qui recoupent ceux de Kofstad acquis à plus haute température.

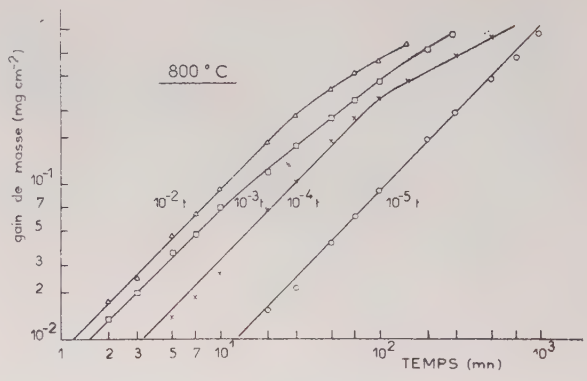


FIG. 55

Cinétique d'oxydation du titane à 800 °C en fonction de la pression d'oxygène (coordonnances logarithmiques).

L'examen des échantillons prouve que le mécanisme d'oxydation imaginé pour le zirconium semble également convenir. L'échantillon est en effet recouvert dès le début de l'expérience d'un film d'oxyde mince dont les qualités optiques et morphologiques diffèrent considérablement de celles des couches épaisses d'oxydes qui se forment ultérieurement.

Selon nous, la cinétique résulte donc de l'*influence simultanée de la concentration atomique d'oxygène chimisorbé à la surface du film oxydé et de l'épaisseur de ce film.*

L'interprétation que nous donnons de ces phénomènes cinétiques diffère donc sensiblement de celle de Kofstad selon qui la cinétique linéaire initiale est le fait de la chimisorption dissociative des molécules en atomes d'oxygène à la *surface métallique*. Les deux interprétations convergent cependant aux très basses pressions dans la mesure où l'épaisseur du film d'oxyde est considérablement réduite. Il n'est donc pas impossible de penser que pour des pressions inférieures à 10^{-6} torr le terme de film d'oxyde devienne impropre compte tenu de son épaisseur et qu'il faille raisonner en terme de couche chimisorbée à la surface métallique. On retrouverait alors des résultats cinétiques analogues à ceux ob-

TABLEAU XX

Caractéristiques cinétiques de l'oxydation du titane sous pression réduite d'oxygène durant la période initiale

Pression (torr)	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}
n	0,98	1	0,97	0,96
ϕ_e *at* . cm^{-2} . s^{-1}	$6{,}28 \cdot 10^{15}$	$4{,}33 \cdot 10^{15}$	$2{,}23 \cdot 10^{15}$	$5{,}45 \cdot 10^{14}$

tenus sur l'alliage Ti_1Zr_1 pour lequel la vitesse d'oxydation est proportionnelle à la pression. Ces hypothèses n'ont cependant pu faire jusqu'à présent l'objet d'aucune vérification directe.

Excepté sous 10^{-4} torr, nous n'avons pas prolongé les expériences suffisamment longtemps pour entrer franchement dans le domaine de l'oxydation pseudo-parabolique. Il nous est donc impossible de comparer les régimes d'oxydation parabolique du zirconium et du titane.

V.2. — COMPARAISON DES CINÉTIQUES D'OXYDATION SOUS BASSE PRESSION DU TITANE, DU ZIRCONIUM ET DE Ti_1Zr_1

Compte tenu du nombre restreint d'expériences faites sur le titane, notre comparaison portera essentiellement sur le zirconium et l'alliage Ti_1Zr_1. Par ailleurs, il est évident que ne sont comparables que des régimes cinétiques d'oxydation analogues. Par conséquent, dans la suite de ce paragraphe, nous ne traiterons que des régimes initiaux d'oxydation du titane et du zirconium. L'alliage Ti_1-Zr_1 présentant une cinétique linéaire quelles que soient les conditions expérimentales, il n'est pas utile de faire de restriction à son sujet.

Sous ces réserves, nous avons regroupé sur la figure 56 des extraits des figures 13 et 37 complétés, en ce qui concerne le titane, des résultats du tableau XX. Les vitesses d'oxydation exprimées sous forme du flux efficace ϕ_e y sont reportées en fonction de l'inverse de la température 1/T.

Si sous pression modérée ($P \geqslant 10^{-3}$ torr), l'alliage Ti_1-Zr_1 apparaît sans conteste comme nettement plus oxydable que les métaux de base, ce résultat est remis en cause sous faible pression. Dès 700 °C sous 10^{-4} torr, le zirconium ou même le titane non allié s'avèrent de meilleurs « getters » vis-à-vis de l'oxygène que Ti_1Zr_1. Il ne faut pas évidemment oublier que ce résultat n'est valable que le temps que dure la cinétique linéaire, quelques dizaines de minutes sous cette pression à 800 °C.

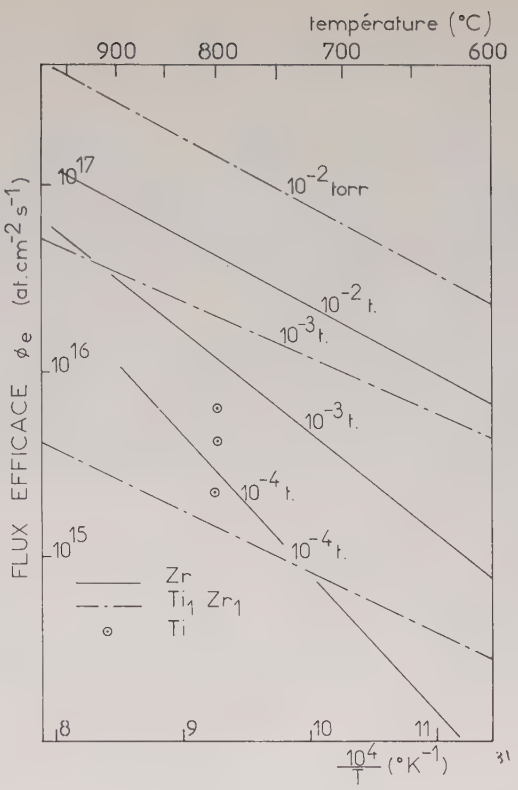


FIG. 56

Vitesses d'oxydation comparées du zirconium, de Ti_1Zr_1 et du titane.

V.3. — CONCLUSIONS

Ces constatations constituent une preuve supplémentaire de l'importance du film initial d'oxyde qui se forme tant dans le cas du titane que du zirconium. Aux pressions moyennes, ce film d'épaisseur non négligeable joue un rôle protecteur et ralentit la vitesse d'oxydation. Sous basse pression, l'épaisseur du film est très réduite ainsi que son influence sur la vitesse d'oxydation. Il en résulte que, dans le premier cas, les métaux purs s'oxydent moins vite que Ti_1Zr_1 qui est dépourvu de toute protection. Dans le second cas, par contre, les états de surface des échantillons soumis à oxydation sont très proches. On constate alors que l'alliage Ti-Zr s'oxyde plutôt moins vite que les métaux purs.

Conclusions

Ce travail peut être résumé de la manière suivante :

I. — Le zirconium oxydé sous pression réduite d'oxygène présente successivement une cinétique d'oxydation linéaire, puis une cinétique pseudo-parabolique.

Durant la période initiale d'oxydation linéaire, la surface métallique est toujours recouverte d'un film de zircone dont l'épaisseur est comprise entre quelques centaines et quelques milliers d'angstrœms. Ses caractéristiques optiques et morphologiques le différencient nettement des couches épaisses de zircone. Le flux d'oxygène capté par l'échantillon (en équivalent atomique) s'exprime alors, dans l'intervalle 10^{-2}-10^{-5} torr par :

$$\phi_e = \frac{7{,}18 \cdot 10^{17}}{P^{1{,}11}} \exp\left(\frac{8\,400 \log P - 150}{RT}\right)$$

où P est la pression exprimée en torr.

En dépit de l'existence d'un film mince de zircone, le zirconium n'est pas saturé en oxygène à l'interface métal-film.

Durant la période ultérieure à cinétique parabolique, on peut distinguer deux domaines de pression qui diffèrent tant du fait des caractéristiques morphologiques de la surface du métal oxydé que des caractéristiques cinétiques :

— Si $P \geqslant 10^{-3}$ torr, les cinétiques sont identiques à celles obtenues à la même température sous pression atmosphérique $\Delta m^{2,2} \# K t$; la couche de zircone a la même épaisseur et l'équilibre thermodynamique est pratiquement réalisé à l'interface métal-oxyde.

— Si $P \leqslant 10^{-4}$ torr, les cinétiques, bien que paraboliques, se différencient nettement des précédentes; il n'y a pas de couche épaisse de zircone, mais persistance d'un film mince; enfin, l'équilibre thermodynamique n'est pas réalisé à l'interface métal-film.

A partir de ces observations, nous avons mis au point un schéma général du mécanisme de l'oxydation du zirconium sous pression réduite :

La cinétique linéaire observée en début d'oxydation résulte de la satisfaction simultanée de deux conditions :

1° L'équilibre thermodynamique ne doit pas être réalisé à l'interface métal-film de zircone.

2° Le taux de recouvrement en atomes d'oxygène chimisorbés à la surface du film doit être très inférieur au taux qui résulterait de l'équilibre d'adsorption chimique si la diffusion était nulle.

Si l'une ou l'autre de ces conditions n'est plus satisfaite, la cinétique cesse d'être linéaire. Dans le premier cas, une couche épaisse de zircone se développe et l'oxydation se poursuit dans les mêmes conditions qu'à la pression atmosphérique (cas où $P \geqslant 10^{-3}$ torr). Dans le deuxième cas, la surface reste recouverte d'un film mince de zircone, mais l'accroissement d'épaisseur de ce film n'est plus compensé d'un accroissement proportionnel du taux de recouvrement (cas ou $P \leqslant 10^{-4}$ torr).

Ce schéma est incompatible avec la théorie de Wagner. Cependant, et pour autant que cette théorie soit réellement applicable au cas du zirconium [93], elle ne constitue tout au plus qu'une bonne approximation pour des échantillons oxydés longuement sous pression atmosphérique. Elle ne tient en effet aucun compte du déséquilibre thermodynamique possible en début d'oxydation et ne laisse prévoir aucune influence de la pression sur la cinétique à des pressions aussi élevées que 10^{-3} torr.

L'ensemble de ces résultats et de ces conclusions semble généralisable au titane.

II. — L'alliage équiatomique Ti-Zr se comporte d'une manière essentiellement différente des métaux purs, puisque la cinétique d'oxydation reste linéaire jusqu'à la consommation de la totalité du métal. Ceci tient à la composition de la couche oxydée ($TiZrO_4$ à basse température; ZrO_2 monoclinique et quadratique, rutile, TiO à haute température), qui fait que, quelles que soient les conditions d'expérience, elle ne possède jamais aucun caractère protecteur. De plus, sous basse pression ou en début d'oxydation, il n'existe pas de pellicule d'oxyde (s) analogue à celle qui se forme sur Ti ou Zr et qui contribue à ralentir la vitesse d'oxydation. Enfin, et bien que sous basse pression, le titane oxydé se retrouve essentiellement sous forme de monoxyde TiO, il n'existe pas d'oxydation différentielle entre Ti et Zr dans l'alliage Ti-Zr. Le titane et le zirconium se retrouvent en concentration relative équivalente tant dans l'alliage que dans la couche oxydée.

Le mécanisme d'oxydation proposé est basé sur la chimisorption dissociative de molécules en atomes d'oxygène à la surface même du métal. L'adsorption de l'oxygène ne semble pas thermiquement activée.

III. — L'étude cristallographique des alliages ternaires Ti-Zr-O nous a permis de préciser l'influence de l'oxygène sur la nature des phases obtenues à l'issue de divers traitements thermiques. A l'intérieur du domaine de solubilité de l'oxygène dans l'alliage Ti-Zr, c'est-à-dire jusqu'à 30 % atomique d'oxygène environ, on peut observer, à température ambiante, les phases α (H.C.), β (C.C.) et $\omega_{(o)}$ (H.). En outre, pour la composition Ti_2ZrO, nous avons mis en évidence une phase nouvelle $\omega_{(0)}$ sur des échantillons recuits à basse température (500 °C). Cette phase de structure orthorhombique est décrite dans le groupe d'espace $Cm\ m\ m$. Ses paramètres sont :

$$a = 4{,}838\ \text{Å} \quad b = 8{,}147\ \text{Å} \quad c = 6{,}107\ \text{Å}$$

L'étude de la filiation structurale qui existe entre les phases β, $\omega_{(0)}$ et $\omega'_{(o)}$ dérive de β par suite de l'ordre partiel qui s'instaure entre les atomes métalliques. La structure est complètement ordonnée pour la composition Ti_2Zr. $\omega'_{(o)}$ dérive de $\omega_{(0)}$ par distorsion orthorhombique due à une répartition ordonnée des atomes d'oxygène. Les deux transformations $\beta \rightarrow \omega_{(0)}$ et $\omega_{(o)} \rightarrow \omega'_{(o)}$ apparaissent donc comme des transformations ordre-désordre.

BIBLIOGRAPHIE

1. R. P. Elliot. — Constitution of binary alloys (1st Supplement McGraw Hill Book Co (1961).

1 *bis*. W. B. Person. — A Handbook of Lattice Spacing, vol. 2, Int. Ser. of Monographs. Pergamon Press (1967).

2. R. F. Domagala et D. J. McPherson. — *J. Metals, 6* (1954), p. 238.

3. F. A. Shunk. — Constitution of binary alloys (2d supplement), McGraw Hill Book Co (1969).

4. McQuillan et McQuillan. — Titanium London Butterworths Scientific Publications (1959).

5. E. S. Bumps, H. D. Kessler et M. Hanssen. — *Trans. Am. Soc. Met., 45,* 8 (1953), p. 1008-28.

6. S. Anderson, B. Collen, U. Kuylenstierna et A. Magneli. — *Acta Chem. Scand., 11* (1957), p. 1641.

7. B. Holmberg. — *Acta Chem. Scand., 16* (1962), p. 1245.

8. I. I. Kornilov, Vavilova, Fykin, Ozerov et Solowiev. — *Metallurgical Trans.,* 1, 9 (1970), p. 2569-71.

9. B. Holmberg et T. Dagerman. — *Acta Chem. Scand., 15* (1961), p. 919.

10. A. Dubertret. — Thèse, Paris (1970). *Mét., Cor., Ind.,* n^{os} 545, 546, 547, janv., fév., mars 1971.

11. G. Bocquillon et C. Susse. — *Rev. Int. Hautes Temp.,* 4, 6 (1969), p. 263-66.

12. Hanssen. — Constitution of binary alloys, McGraw Hill Book Co (1958).

13. M. Hoch, R. L. Dean, C. K. Hwu et S. M. Wolosin. — *Trans. AIME, 221,* 12 (1961), p. 1161-73.

14. M. Dechamps, A. Dubertret et P. Lehr. — *C. R. Acad. Sc. Paris, 273, série C* (1971), p. 1725-28.

15. M. Dechamps, A. Dubertret et P. Lehr. — *C. R. Acad. Sc. Paris, 274, série C* (1972), p. 445

16. C. J. Rosa. — *J. Less Common Met., 16,* 3 (1968).

17. J. Debuigne. — Thèse, Paris (1966) *Mét., Cor., Ind.,* n^{os} 499, 501, 502 (1967).

18. J.-P. Guerlet. — Thèse, Paris (1967).

19. E. D. Whitney. — *J. Amer. Ceram. Soc* (1962), p. 612.

20. J. Chirigos et D. E. Thomas. — Proc. A.E.C. Metallurgy Conf. (mars 1952), report 5084, *N.A.P.D.,* 53.

21. N. W. Mallet et W. M. Albrecht. — *J. Electrochem. Soc., 106* (1959).

22. K. Hauffe. — Oxidation of Metals, Plenum Press, New-York (1965).

23. W. W. Smeltzer, R. P. Haering et J. S. Kirkaldy. — *Acta Met., 9* (1961), p. 880.

24. B. Cox et C. Roy. — *Electrochem. Techn., 4,* 3-4 (1966), p. 121-7.

25. J. B. Lighstone et J. P. Pemsler. — *React. Solids,* Proc. Int. Symp., 6 (1968).

26. A. Madeyski, D. J. Poulton et W. W. Smeltzer. — *Acta Met., 17,* 5 (1969), p. 579-86.

27. A. Madeyski et W. W. Smeltzer. — *Mat. Research Bull., 3* (1968), p. 369-76.

28. B. Cox et J. P. Pemsler. — *J. of Nucl. Mat., 28,* 1 (1968), p. 73-78.

29. P. Boisot et G. Béranger. — *C. R. Acad. Sc. Paris, 269, série C,* 11 (1969), p. 587-90.

30. B. Holmberg et T. Dagerhamn. — *Acta Chem. Scan., 8* (1954), p. 630.

31. A. Dubertret, J. Debuigne et P. Lehr. — *Mém. Sc. Rev. Metal, 10* (1967), p. 895 .

32. B. Cox. — *J. Nucl. Mat., 29,* 1 (1969), p. 50-66.

33. J. P. Pemsler. — *J. Electrochem. Soc., 112,* 5 (1965), p. 477.

34. R. J. Mussey et W. W. Smeltzer. — *J. Electrochem. Soc., 111,* 5 (1964), p. 564.

35. M. Perdereau et J. Bardolle. — *C. R. Acad. Sc., Paris, 257,* 2 (1963), p. 2477.

36. J. Nierlich et J. Paidassi. — *C. R. Acad. Sc. Paris, 267, série C* (1968), p. 1429-32.

37. J. Lévitan, J. E. Draley, C. J. van Drunen. — *J. Electrochem. Soc., 114,* 11 (1967), p. 1086.

38. G. Béranger. — Communication personnelle (1972).

39. J. Paidassi, J. Nierlich. — *C. R. Acad. Sc. Paris, 267, série C* (1968), p. 1085-88.

40. M. Perdereau et J. Bardolle. — *C. R. Acad. Sc. Paris, 256* (1963), p. 4665.

41. G. Béranger et P. Lacombe. — 9^{e} Colloque de Métallurgie C.E.N., Saclay (1965).

42. P. Kofstad, K. Hauffe et H. Kjollesdal. — *Acta Chem. Scand., 12* (1958), p. 239-66.

43. J. Stringer. — *Acta Met., 8* (1960), p. 758-65.

44. I. A. Menzies et K. N. Strafford. — Tr. Mezhdunar Kongr. Korroz. Metal, 3^{e} (1966).

45. Ferguson. — *U. S. Gout. Res. Develop Rep., 68,* 21 (1968), p. 115.

46. D. I. Lainer, M. I. Tsypin et col. — *Fiz. Metal. Metalloved, 26,* 4 (1968), p. 749-50.

47. M. J. Mindel et S. R. Pollack. — *Acta Met., 17,* 12 (1969), p. 1441-48.

48. P. Kofstad. — *J. Less Common Met., 12,* 6 (1967), p. 449-64.

49. G. Béranger, P. Boisot et P. Lacombe, G. Amsel et D. David. — *Rev. de Phys. Appl., 5,* 6 (1970), p. 383-6.

50. J. Debuigne, M. Dechamps et P. Leher. — Oxydation du zirconium sous pression réduite d'oxygène, film 16 mm, sonore magnétique, 175 mm (1967), S.F.R.S., 96, boulevard Raspail, Paris-6 .

51. M. Dechamps, J. Debuigne et P. Lehr. — *C. R. Acad. Sc. Paris, 268, série C,* 17 (1969), p. 1499-1501.

52. M. Dechamps. — Thèse 3e cycle, Orsay (1967).

53. J. Delafosse et G. Monpodin. — Les calculs de la technique du vide, S.F.I.T.V., Le Vide, 2 mars-avril 1961.

54. J. Bénard. — L'oxydation des métaux, Gauthier-Villars, Paris (1962).

55. J. Oudar. — Thèse, Paris (1960). *Mét., Cor., Ind. 423* et *424* (1960).

56. J. N. Barandon et Ph. Albert. — The (1968) Int. Conf. Mod. *Trends in Activation Analysis*, p. 298-305.

57. J. N. Barrandon et Ph. Albert. — *Rev. Phys. Appl., 3,* 6 (1968), p. 111-115.

57 *bis*. G. Amsel, D. David, G. Béranger et col. — *J. Nucl. Mat., 29* (1969), p. 144-153.

58. M. Dechamps et P. Lehr. — *C. R. Acad. Sc. Paris, 270, série C* (1970), p. 169-72.

59. S. Dushman. — Vacuum Technique John Willey Sons (1949).

60. M. Dechamps et P. Lehr. — *C. R. Acad. Sc. Paris, 270, série C* (1970), p. 1933-36.

61. J.-P. Guérillon. — Thèse, Paris (1970).

62. J. P. Pemsler. — *J. Electrochem. Soc., 105* (1958), p. 315.

63. Bibb et Fascia. — *Trans. AIME, 230* (1964), p. 415.

64. J. E. Bailey. — *J. Nucl. Mat., 8* (1963), p. 259.

65. F. W. Waldhiek. — *J. Less Common Met., 12* (1967), p. 19.

66. M. Denoux et J.-J. Trillat. — 9e Colloque de Métallurgie, C.E.N., Saclay (1965), p. 48.

67. R. A. Ploc. — *J. Nucl. Mat., 28* (1968), p. 48.

68. G. C. Willis, G. B. Adams et P. van Ryssel-bergue. — *Electrochem. Acta, 9,* 1 (1964), p. 79-102.

69. N. J. M. Wilkins. — *Cor. Science, 5,* 1 (1965), p. 3-18.

70. L. Renucci et J.-P. Langeron. — *J. Nucl. Mat., 23* (1967), p. 79.

71. P. Ailloud, J.-P. Touboul et J.-P. Langeron. — *C. R. Acad. Sc. Paris, 270, série C* (1970), p. 184-87.

72. J.-P. Touboul. — Thèse, Paris (1971).

73. H. S. Carslaw et J. C. Jaeger. — Conduction of Heat in Solids, 2d Ed. Oxford, Clarendon Press (1959).

74. J. Crank. — The Mathematics of Diffusion. Oxford, Clarendon Press (1957).

75. A. Kahn-Harari. — Thèse, Paris (1970), *Rev. Int. Hautes Temp. et Réfrac., 8* (1971), p. 71-84.

76. H. J. Stocker. — Thèse, Paris (1960).

77. D. W. Aylmore, S. J. Gregg et W. B. Jepson. — *J. Electrochem. Soc., 106,* 12 (1959), p. 1010-13, et *108,* 10 (1961), p. 942-47.

78. H. Buckle. — L'essai de microdureté et ses applications. Publications Scientifiques et Techniques du Ministère de l'Air.

79. G. Lewin. — Fondamentals of Vacuum Science and Technology. McGraw Hill Book Co.

80. B. de Gelas, G. Béranger et P. Lacointe. — *J. Nucl. Mat., 29* (1969), p. 1-26.

81. L. Fykin, V. Glazova, I. Kornilov. — *Dokl. Akad. Nauk. U.R.S.S., 182,* 3 (1968), p. 576-9.

82. V. V. Fykin, I. Kornilov et col. — *Dokl. Akad. Nauk. U.R.S.S., 194,* 6 (1970), p. 1374-7.

83. C. Brehm et A. Dubertret. — Communication personnelle (1964).

84. Hatt, Roberts et Williams. — *Nature, 180* (1957), p. 1406.

85. S. L. Sass. — *Acta Met., 17,* 7 (1969), p. 813-20.

86. C. Boucher. — Thèse, 3e cycle, Paris (1970).

87. J.-P. Guérillon, A. Quivy et P. Lehr. — *Mém. Sc. Rev. Métal.* LXVI, n° 4 (1969), p. 321.

88. S. Anderson, B. Collen et col. — *Acta Chem. Scand., 11* (1957), p. 1653-57.

89. International Tables for X ray Crystallography, vol. 1. The Kynosch Press (1965).

90. R. Guinier. — Théorie et Technique de la Radiocristallographie, Dunod (1968).

91. M. Séraphin. — Traitements Thermiques, *42* (1969), p. 19-33 et *43* (1969), p. 19-33.

92. J. Oudar. — Réactions superficielles des gaz sur les métaux. *D.E.A. Métallurgie,* Paris (1970).

93. P. Lacombe et G. Béranger. — *Werkstoffe und Korrosion, 12* (1970), p. 1010-15.

Extrait de " Métaux, Corrosion, Industrie " nos 569, janvier - 570, février - 571, mars et 572, avril 1973

IMP. DU COMMERCE ST-GERMAIN-EN-LAYE